



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Analiza struktury faz Laves'a Nb (Cu, Al, X) <sub>2</sub> (X = Ni, Co, Cr, Ti i Zr) metodą krystalografii elektronowej

**Author:** Mirosław Krzelowski

**Citation style:** Krzelowski Mirosław. (2008). Analiza struktury faz Laves'a Nb (Cu, Al, X) <sub>2</sub> (X = Ni, Co, Cr, Ti i Zr) metodą krystalografii elektronowej. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski  
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach  
Instytut Nauki o Materiałach

*Praca doktorska*

**Analiza struktury faz Laves'a  $\text{Nb}(\text{Cu}, \text{Al}, \text{X})_2$   
( $\text{X} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ti}$  i  $\text{Zr}$ )  
metodą krystalografii elektronowej**

*mgr Mirosław Krzelowski*

Katowice, kwiecień 2008

Wyrażam słowa podziękowania:

Promotorowi pracy

Panu dr hab. **Józefowi Lelątko**  
za pomoc podczas realizacji pracy

Panu dr **Markowi Gigli**  
za wprowadzenie w zagadnienia  
transmisyjnej mikroskopii elektronowej

oraz Pracownikom Zakładu Badań Strukturalnych  
Instytutu Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego,  
którzy przyczynili się do powstania tej pracy

<b>1</b>	<b>WSTĘP .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>CHARAKTERYSTYKA FAZ LAVES'A .....</b>	<b>5</b>
2.1	Charakterystyka struktury faz Laves'a .....	5
2.2	Czynniki wpływające na stabilność faz Laves'a .....	7
2.2.1	Czynnik wielkości atomów .....	8
2.2.2	Elektrojemność .....	10
2.2.3	Liczba elektronów walencyjnych .....	10
2.3	Wpływ faz Laves'a na właściwości stopów .....	12
2.3.1	Stopy Ni-Al-Nb i Ni-Al-Ta .....	13
2.3.2	Stopy Fe-Al-M-C (M = Ti, V, Nb, Ta) .....	17
2.3.3	Stopy z pamięcią kształtu Cu-Al-Nb .....	21
<b>3</b>	<b>TEZA I CEL PRACY .....</b>	<b>26</b>
<b>4</b>	<b>BADANIA WŁASNE .....</b>	<b>28</b>
4.1	Material badań .....	28
4.2	Metodyka badań .....	29
<b>5</b>	<b>WYNIKI BADAŃ .....</b>	<b>32</b>
5.1	Analiza wydzieleni faz Laves'a w stopach Cu-Al-Nb-X .....	32
5.2	Analiza syntezowanych faz Laves'a $Nb(Cu,Al,X)_2$ .....	34
5.2.1	Mikrostruktura syntezowanych faz Laves'a .....	34
5.2.2	Analiza fazowa syntezowanych faz Laves'a .....	41
5.2.3	Struktura defektowa syntezowanych faz Laves'a .....	50
5.2.4	Analiza struktury krystalicznej metodą krystalografii elektronowej .....	54
5.2.4.1	Procedura analizy struktury krystalicznej faz metodą krystalografii elektronowej .....	55
5.2.4.2	Otrzymywanie obrazów wysokorozdzielczych .....	56
5.2.4.3	Wybór obszaru badań i obliczenie transformaty Fourier'a .....	56
5.2.4.4	Wyznaczanie i korekta funkcji transferu kontrastu .....	58
5.2.4.5	Otrzymanie parametrów sieci krystalicznej .....	60
5.2.4.6	Obliczanie i narzucanie symetrii .....	61
5.2.4.7	Wyznaczanie rzeczywistych wartości parametrów sieciowych .....	64
5.2.4.8	Wyznaczanie położenia atomów .....	65
<b>6</b>	<b>DYSKUSJA WYNIKÓW .....</b>	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>WNIOSKI .....</b>	<b>81</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>82</b>
	<b>ZAŁĄCZNIK .....</b>	<b>87</b>

# 1 Wstęp

Poszukiwanie materiałów o coraz lepszych właściwościach doprowadziło, w ciągu ostatnich lat, do znacznego wzrostu zainteresowania fazami międzymetalicznymi. Z uwagi na niespotykane właściwości, w porównaniu z innymi materiałami, są one przedmiotem wielu badań. Badania te dotyczą zarówno samych faz międzymetalicznych, jak również opracowywania nowych materiałów zawierających te fazy, które mogą znaleźć zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu.

Fazy międzymetaliczne cechuje duża wytrzymałość oraz odporność na utlenianie w wysokich temperaturach, przez co mogą być z powodzeniem stosowane w technice lotniczej jako materiały do pracy w wysokich temperaturach np. jako łopatki turbin gazowych. W przeszłości materiały tego typu oparte były o takie fazy jak NiAl, FeAl i TiAl, które zapewniały możliwość pracy urządzeń z nich wytworzonych do temperatury 1000°C. W wyższych temperaturach (do 1200°C) uzyskanie dobrych właściwości wytrzymałościowych zapewniają np. fazy międzymetaliczne takie jak Nb(Ni,Al)<sub>2</sub> czy Ta(Ni,Al)<sub>2</sub>. Fazy te należą to licznej grupy tzw. faz Laves'a.

Fazy Laves'a również z uwagi na bardzo dobre właściwości elektrochemiczne, znalazły zastosowanie w przemyśle elektrochemicznym jako ujemne elektrody w akumulatorach typu Ni/MH. Elektrody wykonane z tych materiałów charakteryzują się dużą zdolnością do magazynowania wodoru.

Obecność faz Laves'a w stopach miedzi wykazujących pamięć kształtu wpłynęła w sposób zdecydowany na poprawę szeregu ich właściwości. Występując w postaci pierwotnych wydzielen znaczniej podwyższa właściwości plastyczne i wytrzymałościowe tych stopów. Stopy te spełniają warunki dla zastosowań w przemyśle samochodowym, petrochemicznym czy robotyce np. jako bezpieczniki czy regulatory.

Aktualnie prowadzone badania w różnych ośrodkach naukowych związane z poszukiwaniem coraz to bardziej wytrzymałych i odpornych na degradację termiczną materiałów wskazują jednoznacznie, że jednym z właściwych kierunków badań jest zainteresowanie się materiałami, których struktura zawiera fazy międzymetaliczne. Fazami takimi są ponad wszelką wątpliwość fazy Laves'a, które stwarzają dodatkowe możliwości znacznej poprawy różnych charakterystyk tych materiałów, nie powodując jednocześnie pogorszenia innych pożądanych właściwości. Przykładem są tu stopy typu Cu-Al-Nb wykazujące pamięć kształtu w podwyższonych temperaturach. Obecność w tych stopach

wydzielen fazy Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  powoduje równoczesny wzrost właściwości wytrzymałościowych i plastycznych. Wprowadzenie do tych stopów czwartego pierwiastka stopowego prowadzi do dalszych zmian, jednakże nie zawsze korzystnych. Spowodowane to jest pojawieniem niewielkiej ilości innych faz międzymetalicznych jak również zmianami w składzie chemicznym, strukturze i właściwościach samej fazy Laves'a ( $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$ , gdzie X – czwarty pierwiastek stopowy). Ze względu na rozmiary tych wydzielen, badanie zmian ich struktury prowadzone jest głównie przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Celem pracy jest zbadanie wpływu składu chemicznego na strukturę fazy Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$ , gdzie (X = Ni, Co, Cr, Ti lub Zr), wykorzystując głównie metodę krystalografii elektronowej.

## 2 Charakterystyka faz Laves’a

Fazy Laves’a stanowią największą grupę związków międzymetalicznych. Ponad 1400 dwuskładnikowych i trójskładnikowych faz Laves’a zostało zebranych w „Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases” [1,2]. Dyskusja na temat niespotykanych wcześniej właściwości faz Laves’a sięga lat dwudziestych i trzydziestych ubiegłego wieku [3-9]. Pierwszą pracą zawierającą charakterystykę oraz przegląd właściwości, tej najbardziej licznej grupy faz międzymetalicznych, była praca Laves’a. Praca ta doprowadziła do tego, że w roku 1939 Schulze wprowadził termin „Fazy Laves’a”, który jest powszechnie używany. Pierwszym uczonym, który zajął się badaniem struktur krystalicznych takich faz jak  $\text{MgCu}_2$  i  $\text{MgZn}_2$  był Fraiuf [3,4]. Dlatego, fazy tego typu są nazywane również „Fazami Fraiuf-Laves’a”.

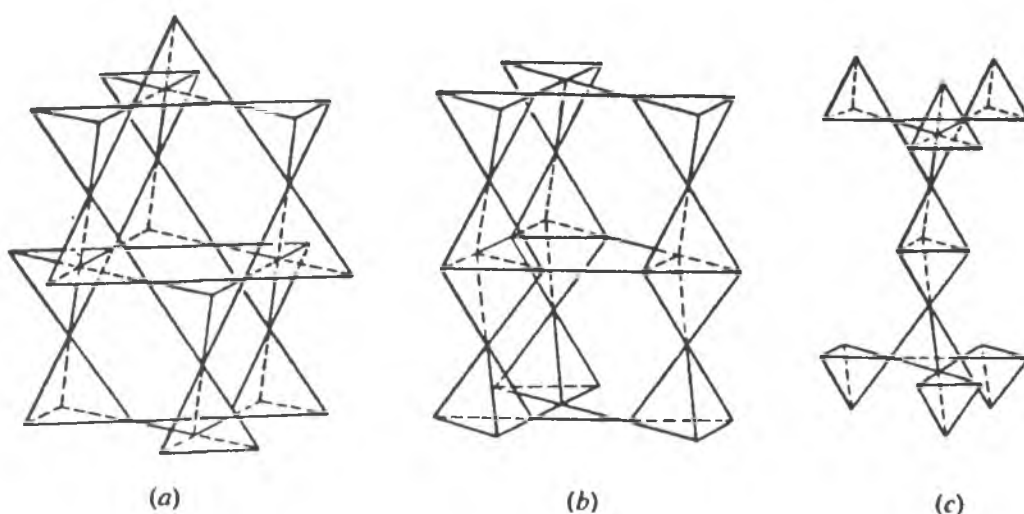
W ciągu ostatnich 10 lat notuje się renesans zainteresowaniem fazami Laves’a. Zainteresowanie to jest związane z pojawieniem się obszarów gdzie fazy te mogą znaleźć nowe zastosowania [10,11]. Pierwszym przykładem jest użycie faz Laves’a jako materiałów magazynujących wodór, zwłaszcza w akumulatorach Ni/MH, które są oparte o fazy Laves’a  $\text{Zr}(\text{V}, \text{Mn}, \text{Ni})_2$  [12-27]. Dla zastosowań konstrukcyjnych fazy Laves’a są atrakcyjne z powodu dużej wytrzymałości w wysokich temperaturach [10,11,28-37]. Zasadniczym problemem związanym z tymi fazami jest ich kruchość w niskich temperaturach, którą próbuje się przezwyciężyć w różny sposób, np. przez połączenie faz Laves’a z bardziej plastycznymi fazami [35,38-53].

### 2.1 Charakterystyka struktury faz Laves’a

Ze względu na budowę krystaliczną fazy Laves’a należą do klasy faz Frank’a-Kasper’a będących topologicznie strukturami o zwartym wypełnieniu przestrzeni. Są to fazy o wzorze ogólnym  $\text{AB}_2$ , gdzie A odpowiada atomowi o większym promieniu atomowym, znajdującemu się w centrum wielościanu złożonego z 16 atomów, a B odpowiada atomowi o mniejszym promieniu znajdującemu się w centrum dwudziestościanu. Liczba koordynacyjna dla atomów A wynosi 16 (4 atomy A i 12 atomów B) natomiast dla atomów B wynosi 12 (6 atomów A i 6 atomów B). Najlepsze, pod względem wypełnienia przestrzeni, ułożenie wielościanów typu A i B występuje dla atomów o stosunkach promieni  $r_A/r_B \approx 1,225$ .

W grupie faz Laves'a rozróżnia się trzy typy struktur [54]: należącą do układu regularnego strukturę typu  $\text{MgCu}_2$  (C15), heksagonalną strukturę typu  $\text{MgZn}_2$  (C14) oraz diheksagonalną strukturę typu  $\text{MgNi}_2$  (C36). Dla wszystkich typów struktur faz Laves'a charakterystyczne jest tetraedryczne (czworościenne) rozmieszczenie w sieci atomów B (rys. 2.1). Każdy typ struktury charakteryzuje odpowiednie ułożenie warstw jednostek tetraedrycznych:

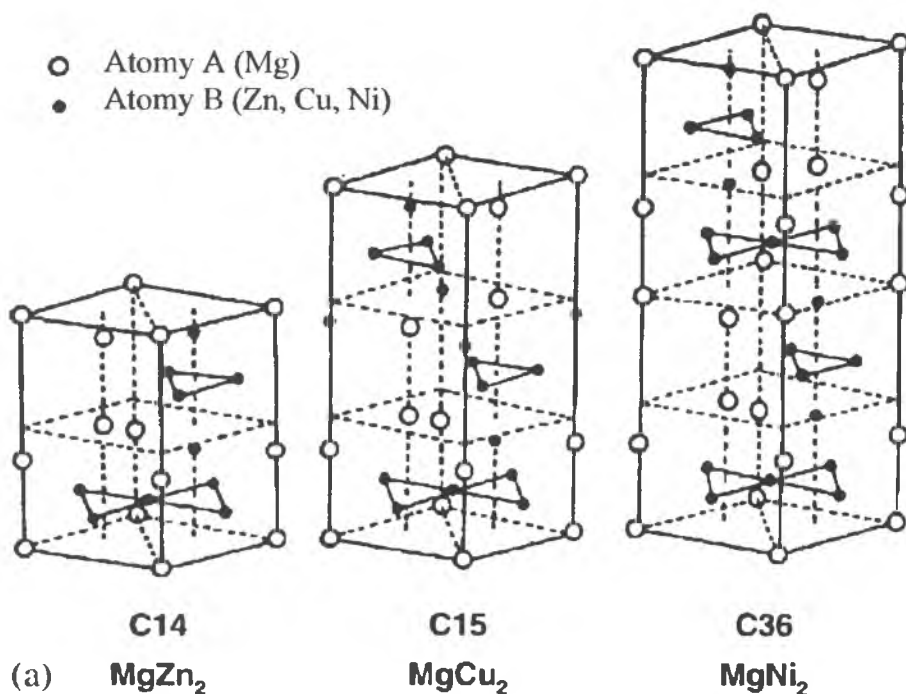
1.  $\text{MgCu}_2$  –  $ABC, ABC, \dots$
2.  $\text{MgZn}_2$  –  $AB, AB, \dots$
3.  $\text{MgNi}_2$  –  $ABAC, ABAC, \dots$



Rysunek 2.1. Warstwowe ułożenie tetraedrów utworzonych przez atomy B w fazach Laves'a typu:  $\text{MgCu}_2$  (a),  $\text{MgZn}_2$  (b),  $\text{MgNi}_2$  (c) [55]

Rys. 2.2 przedstawia wszystkie trzy typy struktur faz Laves'a w układzie heksagonalnym.





Rysunek 2.2. Typy struktur faz Laves'a przedstawione w układzie heksagonalnym [56]

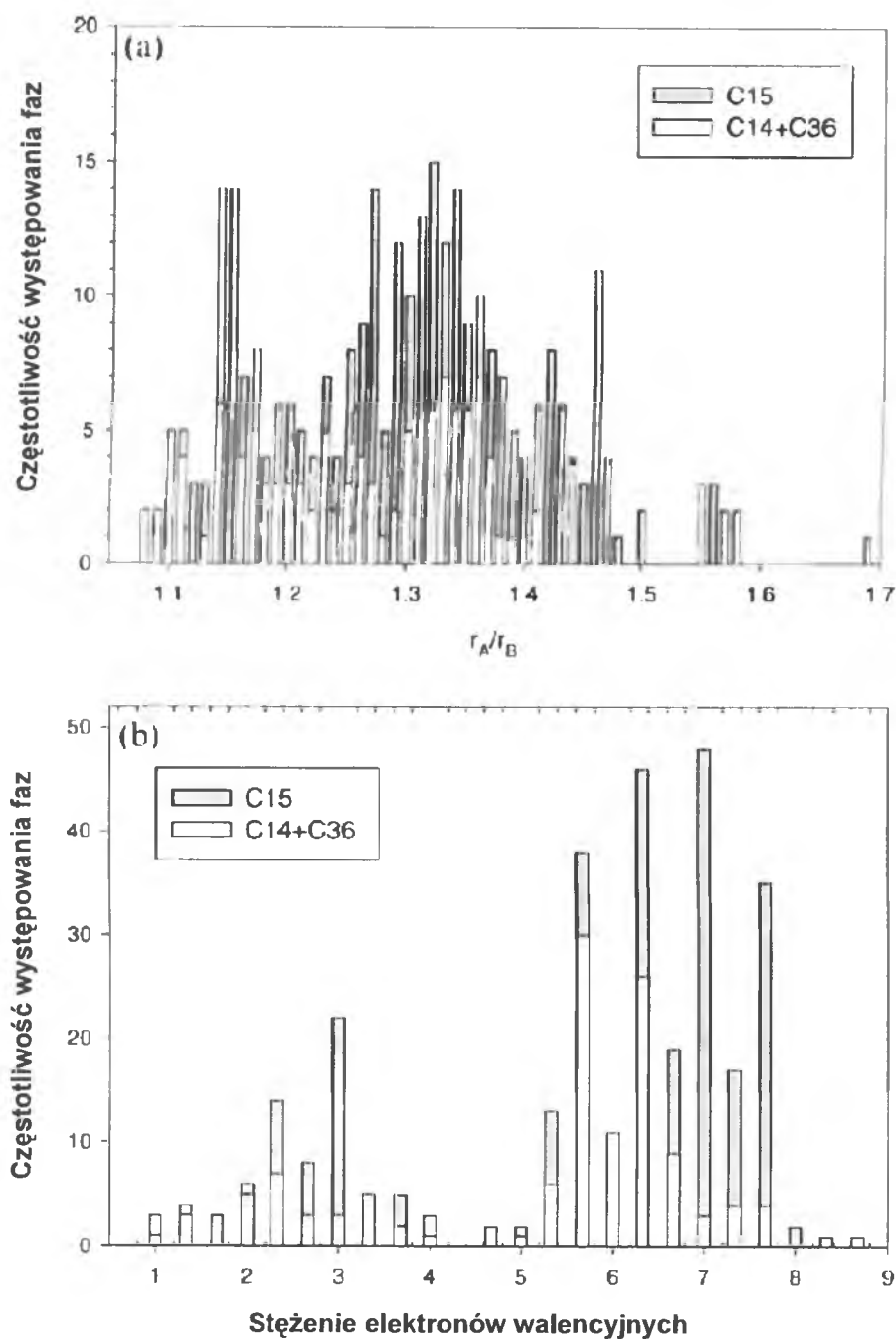
## 2.2 Czynniki wpływające na stabilność faz Laves'a

Pomimo tego, że fazy Laves'a są najliczniejszą grupą faz międzymetalicznych i są dobrze znane od wielu już lat to wciąż pozostają nierozwiązane problemy dotyczące stabilności ich struktur. Wciąż nie jest możliwe do przewidzenia, która z faz Laves'a o składzie  $AB_2$  tworzy stabilną strukturę w danej konfiguracji pierwiastków tworzących te fazy [57]. Dodatkową trudność stanowi równoczesne występowanie nawet do trzech stabilnych struktur faz Laves'a w systemach dwu i trójskładnikowych.

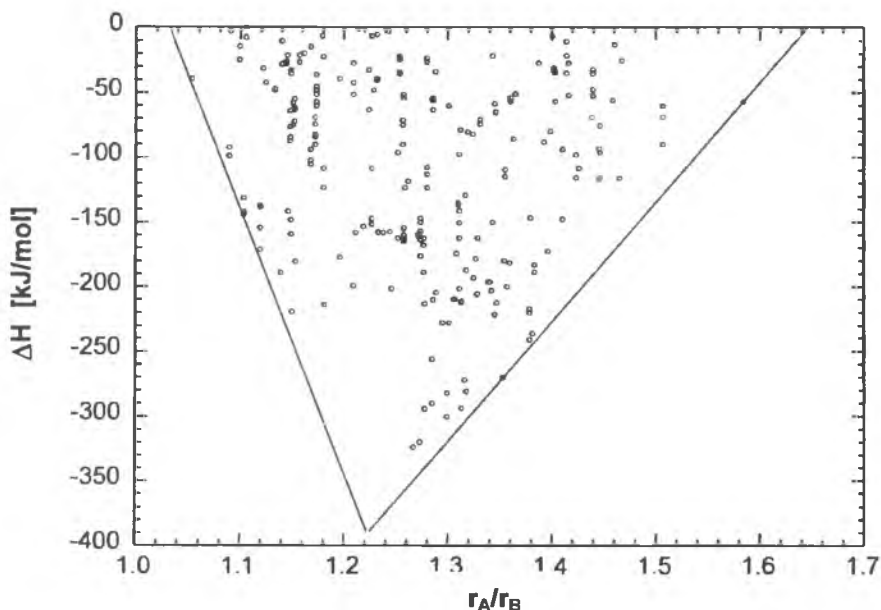
Dotychczasowe badania [2,58-79] faz Laves'a pokazały, że niektóre czynniki geometryczne i elektronowe tj. czynnik wielkości atomów A i B oraz liczba elektronów walencyjnych mają wpływ na powstawanie różnych typów faz Laves'a. Istnieje wiele prostych modeli, które bazując na tych czynnikach, próbują przewidzieć stabilność faz Laves'a, jednak wszystkie one opisują stabilność tych faz w ograniczonych, konkretnych systemach dwu i trójskładnikowych. Rozpatrując warunki powstawania danego typu struktury fazy Laves'a nie można bazować tylko na jednym z tych czynników [70].

### 2.2.1 Czynniki wielkości atomów

Z geometrycznego punktu widzenia wynika, że najbardziej zwarte ułożenie sztywnych sfer jest przy idealnym stosunku promieni atomowych  $r_A/r_B \approx 1,225$  [6,8,9,62]. Jak pokazano na rys. 2.3a rzeczywisty stosunek promieni atomów tworzących fazy Laves'a zmienia się w zakresie od 1,05 do 1,70, z czego wynika całkowity brak zależności pomiędzy czynnikiem wielkości atomów a typem tworzonej struktury, zwłaszcza jeśli weźmiemy pod uwagę fakt istnienia faz Laves'a o strukturze typu C14 (nie przedstawionych na rys. 2.3a), gdzie stosunek promieni atomowych jest bardzo duży, np. 1,517 dla  $\text{YbCu}_2$  czy 1,648 dla  $\text{KAu}_2$  [80]. Zhu [79,81,82] przedstawił zależność entalpii tworzenia faz Laves'a typu C15, C14 i C36 w funkcji stosunku promieni atomowych (rys. 2.4). Otrzymane wyniki można obrysować trójkątem, dla którego maksymalna wartość entalpii tworzenia odpowiada dokładnie idealnemu stosunkowi promieni atomowych 1,225.



Rysunek 2.3. Częstotliwość występowania różnych typów struktur faz Laves'a w funkcji stosunku promieni atomowych  $r_A/r_B$  (a) i stężenia elektronów walencyjnych (e/a) (b) [72]



Rysunek 2.4. Entalpia tworzenia struktur typu C14, C15 i C36 w funkcji stosunku promieni atomowych  $r_A/r_B$  [79]

### 2.2.2 Elektroujemność

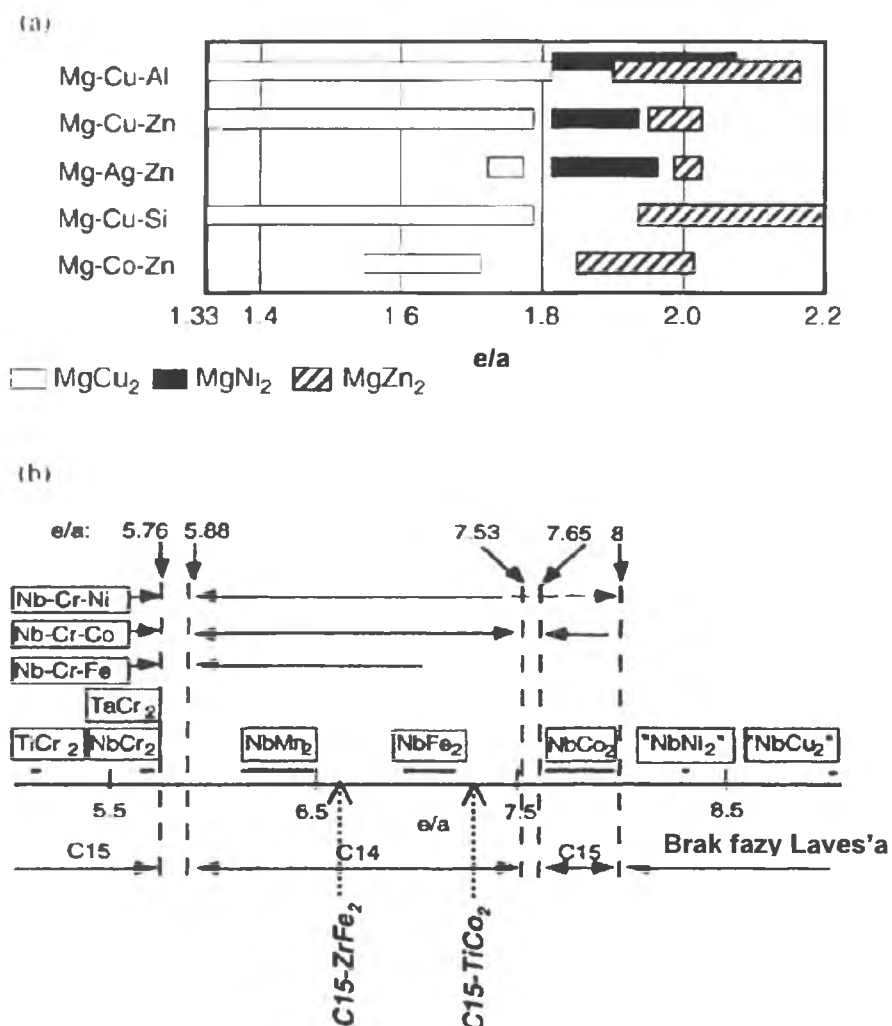
Wpływ różnic elektroujemności atomów A i B na czynnik wielkości atomów w strukturach faz Laves'a był przedmiotem badań Edwardsa [83]. Stwierdził on, że kontrakcja spowodowana wzajemnym oddziaływaniem pomiędzy atomami A i B jest proporcjonalna do kwadratu różnicy ich elektroujemności. W efekcie potencjały międzyatomowe prowadzą do renormalizacji efektywnego promienia atomowego. Zjawiska takie jak możliwość powstawania faz Laves'a o dużym stosunku promieni atomowych oraz brak stabilności niektórych faz Laves'a o idealnym stosunku  $r_A/r_B$  pozwalają zasygnalizować jak ważną rolę odgrywa różnica elektroujemności atomów tworzących fazy Laves'a [74].

### 2.2.3 Liczba elektronów walencyjnych

Jednym z przedmiotów rozważań dotyczących faz Laves'a było badanie struktury elektronowej i związanej z nią średniej liczby elektronów walencyjnych, jako czynnika wpływającego na stabilność tych faz [7.84]. Na rys. 2.3b przedstawiono wykres częstotliwości występowania struktur typu regularnego C15 i heksagonalnego C14 w funkcji stężenia elektronów walencyjnych. Zależność ta pozwala stwierdzić, że nie sposób

przewidzieć stabilności występowania faz Laves'a biorąc pod uwagę jedynie wartości stężenia elektronów walencyjnych. Choć Laves i Witte [7] zaobserwowali w niektórych, badanych przez siebie, trójskładnikowych fazach opartych na Mg wyraźną zależność między zakresem istnienia struktur typu regularnego i heksagonalnego, a stężeniem elektronów walencyjnych, to tak prostą zależność można uznać za prawdziwą jedynie w przypadku tych konkretnych konfiguracji faz Laves'a.

Zhu [51,85,86] badał serie faz Laves'a opartych na metalach przejściowych traktując średnią liczbę elektronów na powłokach 3d i 4s jako stężenie elektronów walencyjnych. Podobnie, przedstawiona na rys. 2.5b zależność jest prawdziwa jedynie dla badanych faz. Przykładowo fazy Laves'a metali przejściowych tj.  $\text{ZrF}_2$  i  $\text{TiCo}_2$ , które mają liczbę elektronów walencyjnych, zgodnie z przyjętym założeniem, odpowiednio 6,67 i 7,33 w sposób oczywisty nie pasują do przedstawionego diagramu, z uwagi na fakt, że fazy te, przy składzie stechiometrycznym, posiadają stabilną strukturę typu regularnego C15. Płynna i odwracalna zmiana struktury  $\text{C15} \leftrightarrow \text{C14}$  w metalach przejściowych była niejednokrotnie przedmiotem badań [63,87]. W takich przypadkach problemem jest definicja wartościowości dla metali przejściowych. Przykładowo, zgodnie z rys. 2.5a, gdzie faza  $\text{MgNi}_2$  posiada stabilną strukturę w zakresie stężeń od ok. 1,8 do 1,96, wartościowość Ni powinna być ok. 1,8. Z drugiej strony, bazując na wynikach badań trójskładnikowych i czteroskładnikowych faz Laves'a można przyjąć, że faktyczna wartościowość Ni w przypadku różnych konfiguracji faz Laves'a przyjmuje wartości – 0 [61,67,88], 0,25 [63] lub 10 [85,89]. Ta niejednoznaczność jest związana ze specyficzną zawilnością przy określaniu wartościowości pierwiastków w przypadku metali przejściowych.



Rysunek 2.5. Zakresy istnienia określonych struktur faz Laves'a w zależności od liczby elektronów walencyjnych przypadających na atom dla wybranych faz Laves'a opartych na Mg (a) i faz Laves'a metali przejściowych (b) [51,85]

Na tej podstawie można stwierdzić, że aktualnie brak podstaw do kompletnego i spójnego opisu wpływu poszczególnych czynników na stabilność faz Laves'a.

## 2.3 Wpływ faz Laves'a na właściwości stopów

Fazy Laves'a znajdują zastosowanie jako składnik struktury nowo rozwijanych materiałów, który ma być czynnikiem prowadzącym do znacznej poprawy różnych ich właściwości. Znajdują się one w materiałach, które mogą znaleźć zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Udział faz Laves'a w poprawie właściwości materiałów jest zależny od ich przeznaczenia. W odmiennym celu fazy Laves'a stosuje się w stopach pracujących w wysokich temperaturach np. w przemyśle lotniczym niż w materiałach mających znaleźć

zastosowanie w przemyśle elektrochemicznym a jeszcze w innym celu stosuje się fazy Laves'a w przypadku materiałów stosowanych w przemyśle samochodowym czy petrochemicznym.

Większość wcześniej i obecnie badanych materiałów o strukturze faz międzymetalicznych dla zastosowań w wysokich temperaturach bazowało na stopach aluminium, tj. Ti-Al, Ni-Al i Fe-Al, które mogą być stosowane do temperatury ok. 1000°C. Powyżej tej temperatury stopy wykazują niewystarczającą wytrzymałość oraz odporność na utlenianie. Do pracy w wyższych temperaturach, do 1200°C, stosuje się materiały zawierające fazy międzymetaliczne charakteryzujące się większą wytrzymałością w wysokich temperaturach oraz wciąż wystarczającą odpornością na utlenianie. Jedną ze stosowanych w takich przypadkach grupą faz międzymetalicznych są fazy Laves'a, które w znaczący sposób wpływają na poprawę wielu charakterystyk tych materiałów w wysokich temperaturach.

W przypadku wykorzystania faz Laves'a w przemyśle elektrochemicznym, fazy te znajdują zastosowanie jako ujemne elektrody w akumulatorach typu Ni/MH. W tym przypadku elektrody te wykazują dużą zdolność do magazynowania wodoru.

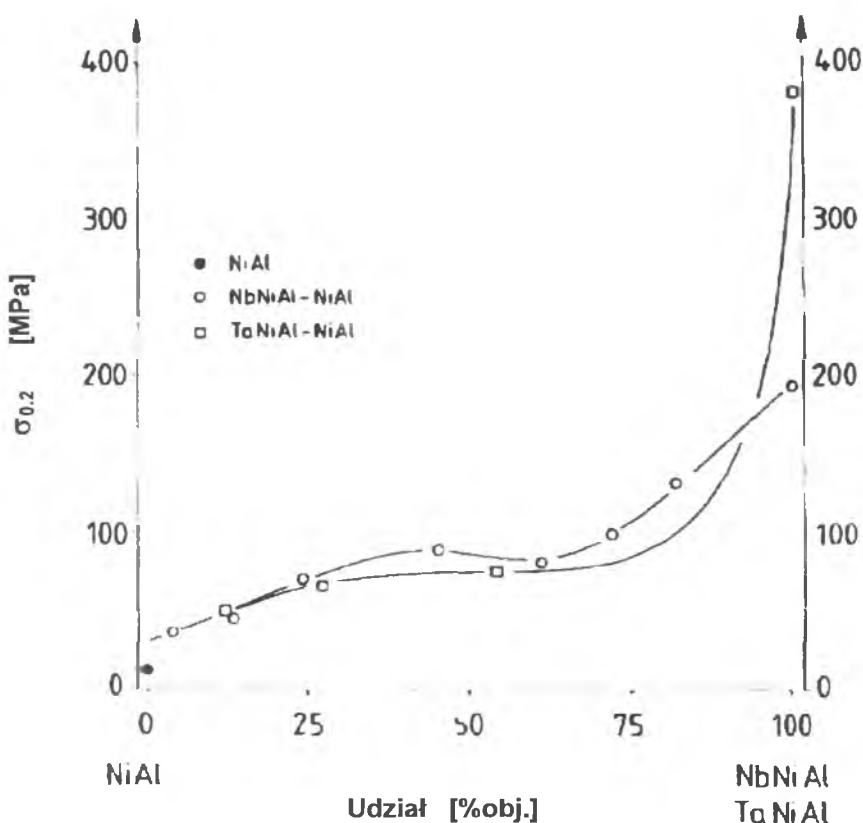
W przypadku stopów z pamięcią kształtu fazy Laves'a obecne są w postaci wydzieleni pierwotnych i powodują poprawę właściwości wytrzymałościowych i plastycznych równocześnie.

### **2.3.1 Stopy Ni-Al-Nb i Ni-Al-Ta**

Stopy oparte o uporządkowane fazy międzymetaliczne NiAl mają dużą szansę, aby znaleźć zastosowanie w konstrukcjach mających pracować w wysokich temperaturach [90]. Przemawiają za tym, ich znakomita odporność na utlenianie, wysoka temperatura topnienia oraz wysokie przewodnictwo cieplne [91,92]. Niemniej jednak, zanim stopy Ni-Al będzie można stosować jako elementy nośne trzeba spowodować poprawę niektórych ich właściwości. Chodzi głównie o poprawę ich odporności na kruche pękanie w temperaturze pokojowej oraz zwiększenie ich plastyczności i wytrzymałości w podwyższonych temperaturach.

Spośród wszystkich procesów powodujących umacnianie stopów najbardziej obiecujące wyniki wykazuje proces umacniania wydzieleniowego. Polvani [93] pokazał, że odporność na pełzanie w dwufazowym stopie NiAl-Ni<sub>2</sub>AlTi (faza Heuslera) jest

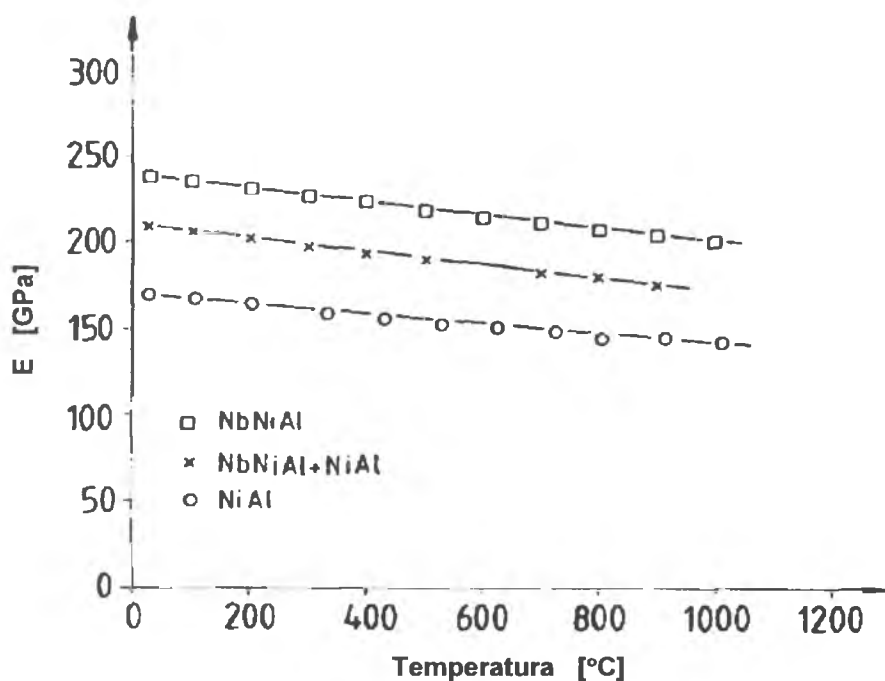
znacznie lepsza niż w przypadku oddzielnych faz i jest porównywalna z polikrystalicznymi superstopami na bazie Ni [92]. Innym podejściem do dalszego umacniania stopu NiAl jest wytwarzanie materiałów kompozytowych zawierających fazy bardziej wytrzymałe niż fazy Heuslera. Sauthoff [94,95] zaproponował do umacniania stopu NiAl użycie, w miejsce faz Heuslera, faz Laves'a o strukturze heksagonalnej  $MgZn_2$  (C14) tj. NiAlNb i NiAlTa. Pomimo tego, że fazy te charakteryzują się bardzo dużą kruchością to uzyskane wartości wytrzymałości na ściskanie przewyższają wytrzymałość wciąż udoskonalanych superstopów na bazie Ni. Wzrost wytrzymałości w tych dwufazowych stopach jest proporcjonalny do udziału objętościowego cząstek fazy Laves'a [94-96]. Na rys. 2.6 przedstawiono zmianę umownej granicy plastyczności w zależności od udziału objętościowego fazy Laves'a w dwóch stopach - NbNiAl oraz TiNiAl.



Rysunek 2.6. Umowna granica plastyczności  $\sigma_{0.2}$  w próbie na ściskanie (prędkość odkształcania  $10^4$  1/s) dla stopów NiAl o strukturze B2 oraz z fazami Laves'a NbNiAl i TaNiAl w temperaturze 1300°C w funkcji udziału objętościowego faz Laves'a [97]

Na rys. 2.7 i 2.8 przedstawiono wpływ wydzieleni pierwotnych na właściwości sprężyste badanych stopów. Stop zawierający wydzielenia w postaci faz Laves'a, jak i stop składający się tylko z fazy Laves'a charakteryzują się lepszymi właściwościami sprężystymi niż stop NiAl.



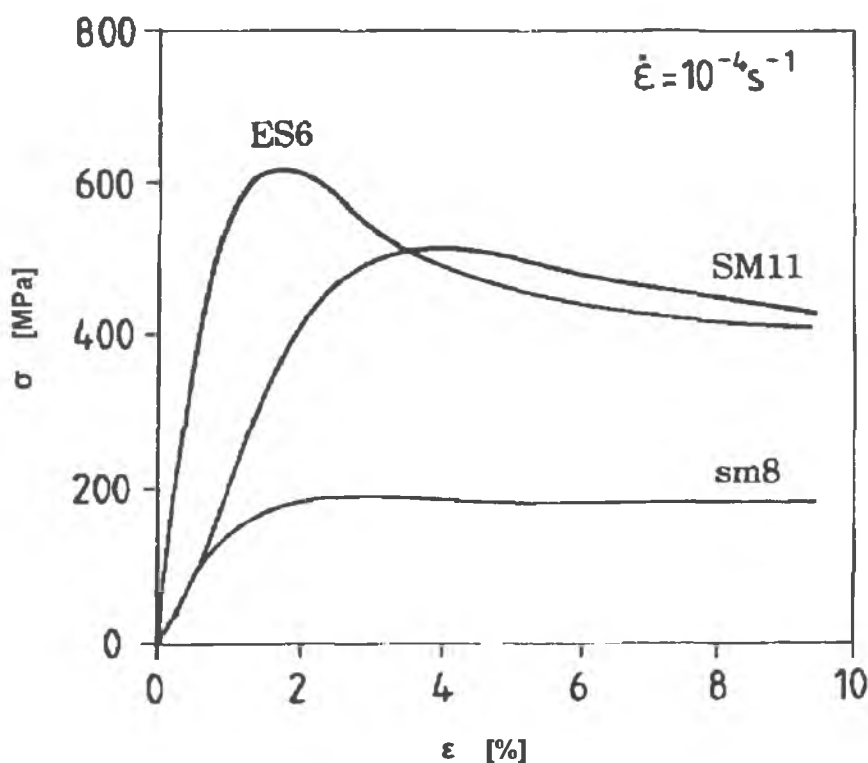


Rysunek 2.7. Moduł Young’a w funkcji temperatury dla stopu zawierającego fazę Laves’a C14 NbNiAl (sm1 w tab. 1), fazę NiAl (B2) (ES1 w tab. 1) oraz dwufazowy stop NbNiAl+NiAl (ES6 w tab. 1) [97]

Tabela 2.1. Składy chemiczne dwufazowych stopów NiAl-(Nb,Ta) zawierających fazy Laves’a C14 i fazę B2. (Różne oznaczenia próbek ES, sm oraz SM związane są z różnymi metodami ich przygotowywania – ES – topienie w próżniowym piecu indukcyjnym + powtórne topienie w piecu elektronowym; sm – topienie w próżniowym piecu indukcyjnym w tyglach o średnicy 10mm; SM – topienie w próżniowym piecu indukcyjnym w tyglach o średnicy 22mm) [97]

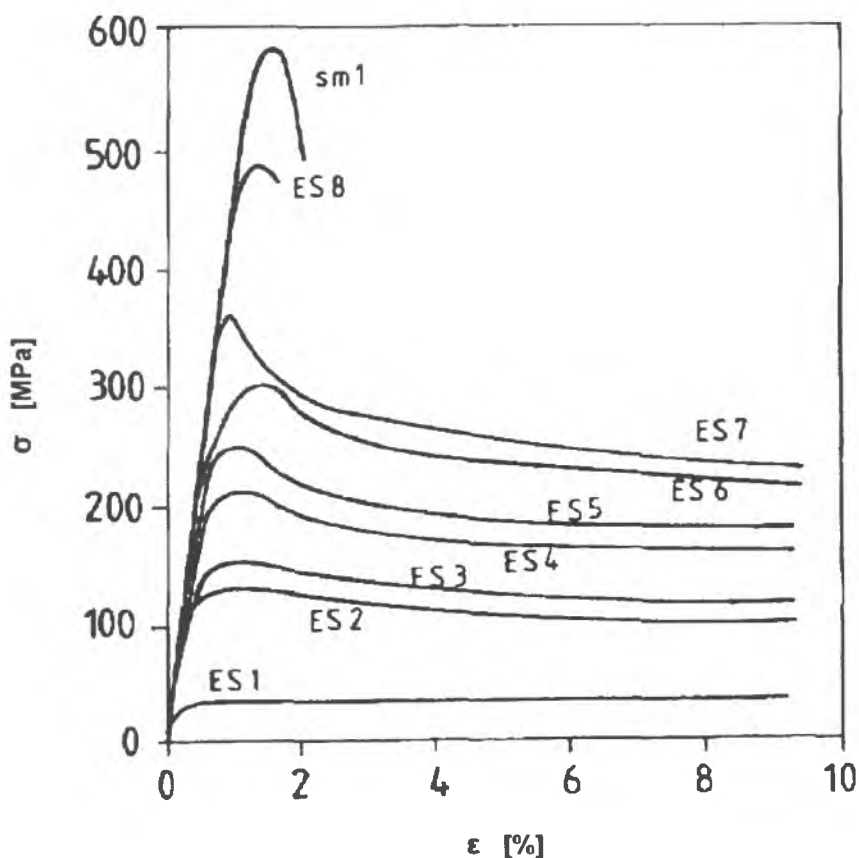
Stop	Skład chemiczny [%at.]			Udział faz [%obj.]		Struktura
	Nb	Ni	Al	C14	B2 (NiAl)	
ES1	0	52,3	47,4	0	100	B2
ES2	2,6	51,0	46,4	5	95	osnowa C14 wydz. B2
ES3	4,3	49,2	46,5	13	87	
ES4	7,0	48,6	44,4	24	76	
ES5	11,9	44,9	43,2	45	55	
ES6	16,7	42,9	40,4	61	39	
ES7	20,7	40,2	39,1	72	28	
ES8	24,9	39,1	36,0	82	18	
sm1	34,8	33,0	32,2	100	0	C14
sm8	16,3	32,3	51,4	61	39	osnowa B2 wydz. C14

Stop	Skład chemiczny [%at.]			Udział faz [%obj.]		Struktura
	Ta	Ni	Al	C14	B2 (NiAl)	
SM11	16.1	42.2	41.7	54	46	osnowa B2 wydz. C14



Rysunek 2.8. Krzywe naprężenie-odkształcenie (dla prędkości odkształcania  $10^4$  1/s) dla różnych stopów dwufazowych zawierających ok. 60%obj. fazy Laves'a C14 (tab. 2.1) w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  [97]

Warte podkreślenia jest to, że dla dwóch stopów NbNiAl–NiAl (ES6 oraz sm8), charakteryzujących się tym samym składem fazowym oraz takim samym udziałem objętościowym fazy Laves'a (w przypadku stopu ES6 są to wydzielenia fazy B2 w osnowie fazy C14, a w przypadku stopu sm8 są to wydzielenia fazy C14 w osnowie fazy B2) krzywe te mają zupełnie różne kształty. Jak pokazano na rys. 2.9, im większy jest udział objętościowy fazy Laves'a w strukturze stopu tym większa jest plastyczność stopu. Dla modelowania właściwości wytrzymałościowych, poza udziałem objętościowym faz, istotną rolę odgrywa również rozmieszczenie faz w strukturze stopów oraz wielkość ziarna, na co wskazują różne wartości granicy plastyczności dla stopów otrzymywanych różnymi metodami.



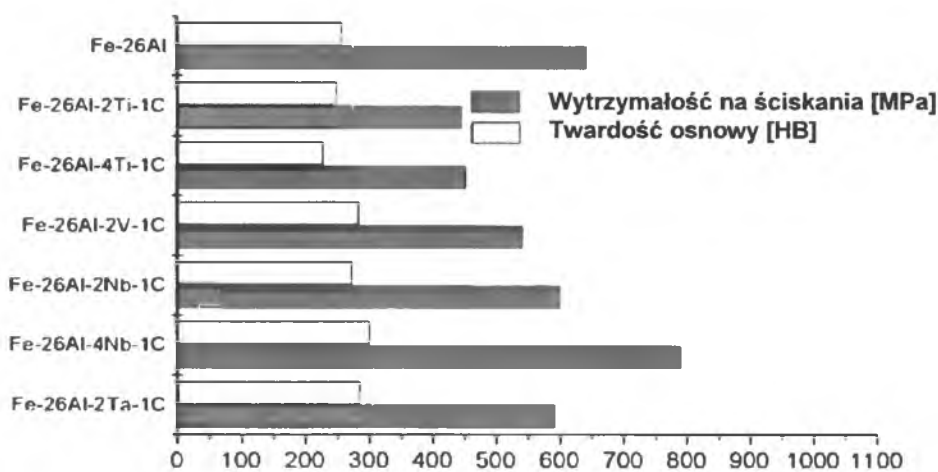
Rysunek 2.9. Krzywe naprężenie-odkształcenie w próbie na ściskanie (prędkość odkształcania  $10^4$  1/s) dla stopów NbNiAl-NiAl o różnym udziale objętościowym fazy Laves'a. Zgodnie z tab. 1: ES1- faza NiAl, sm1- NbNiAl w temperaturze 1100°C [97]

### 2.3.2 Stopy Fe-Al-M-C (M = Ti, V, Nb, Ta)

Stopy na bazie Fe-Al są rozwijane jako materiały mające zastosowanie w konwencjonalnych elektrowniach oraz przemyśle petrochemicznym. Przemawiają za nimi, oprócz niskich kosztów wytworzenia, przede wszystkim względnie niski ciężar właściwy, dobra wytrzymałość oraz dobra odporność na korozję [98-106]. Jednak powszechne stosowanie tych materiałów wymaga poprawy niektórych ich właściwości tj. plastyczności w temperaturze pokojowej oraz wytrzymałości w wysokich temperaturach. Stąd też fazy te są obecnie przedmiotem wielu badań.

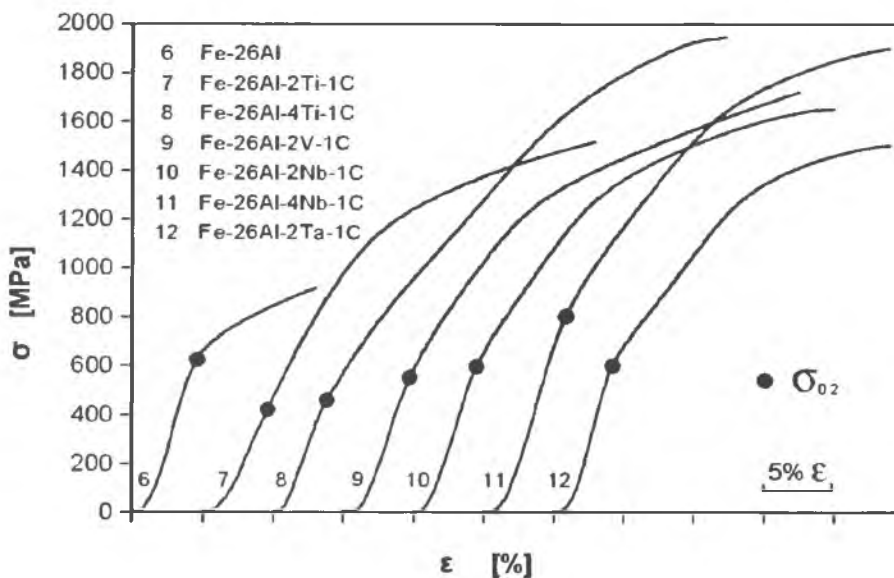
Obecność w strukturze stopów Fe-Al-M-C węglików jest źródłem występowania efektu umocnienia wydzieleniowego oraz poprawy ich plastyczności w temperaturze pokojowej [107,108]. Przeprowadzone badania stopów dowodzą, że obecność węglików w tych stopach wpływa korzystnie na poprawę ich obrabialności mechanicznej [109,110]. Twarde cząstki węglików w osnowie stopów Fe-Al są również odpowiedzialne za poprawę

właściwości mechanicznych tj. odporności na ścieranie czy odporności na erozję [111]. G. Sauthoff badał właściwości mechaniczne stopów Fe-Al-M-C, (gdzie M=Ti, V, Nb i Ta) m.in. o składzie chemicznym Fe-26Al z dodatkiem 1%at. C oraz czwartego pierwiastka stopowego w ilościach 2%at. i 4%at. Ti, V, Nb oraz Ta [112]. Badane stopy wykazywały strukturę dwufazową: osnowa Fe-Al oraz węgliki MC. Wyjątkiem jest stop Fe-26Al-4Nb-1C, który posiadał strukturę trzyczasową - oprócz węglika NbC w osnowie Fe<sub>3</sub>Al występuje faza Laves'a (Fe,Al)<sub>2</sub>Nb. Badania stopów przeprowadzone w temperaturze pokojowej wyraźnie pokazują (rys. 2.10), że stop Fe-26Al-4Nb-1C, jako jedyny, wykazuje większą wytrzymałość plastyczną w próbie ściskania niż stop dwuskładnikowy Fe-26Al.

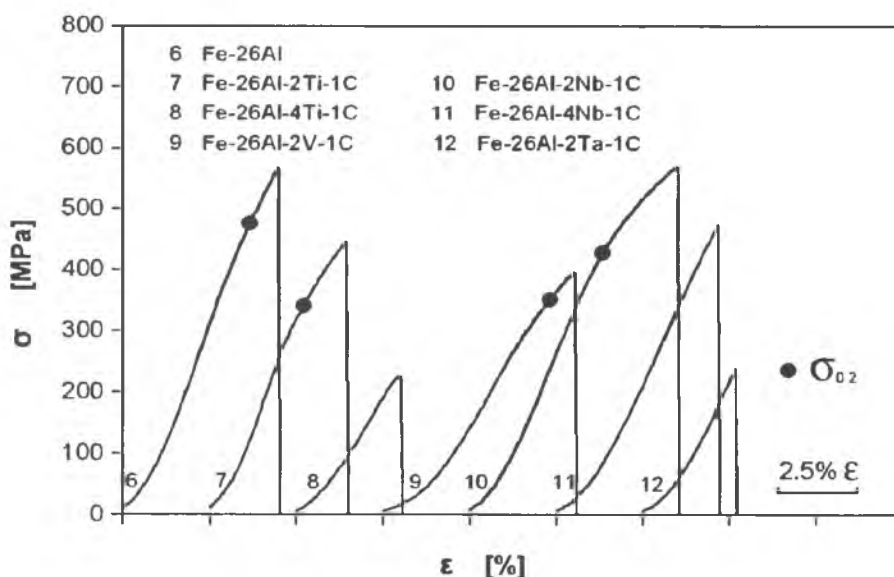


Rysunek 2.10. Wykres wytrzymałości w próbie ściskania oraz twardości Brinella osnowy w temperaturze pokojowej dla stopów na bazie Fe-26Al [112]

Ponadto przeprowadzone badania mechaniczne w temperaturze pokojowej (rys. 2.11 oraz 2.12) ujawniły występowanie zjawiska znacznej asymetrii wartości wytrzymałości w próbach na rozciąganie i na ściskanie - bardzo dobrze znane zjawisko występujące w metalach o strukturze typu A2. Jednym z czynników odpowiedzialnych za występowanie tego zjawiska jest efekt Bauschingera, który wskazuje na różne właściwości sprężyste osnowy oraz faz wtórnych prowadzące w konsekwencji do powstawania naprężeń wewnętrznych podczas krzepnięcia stopów.

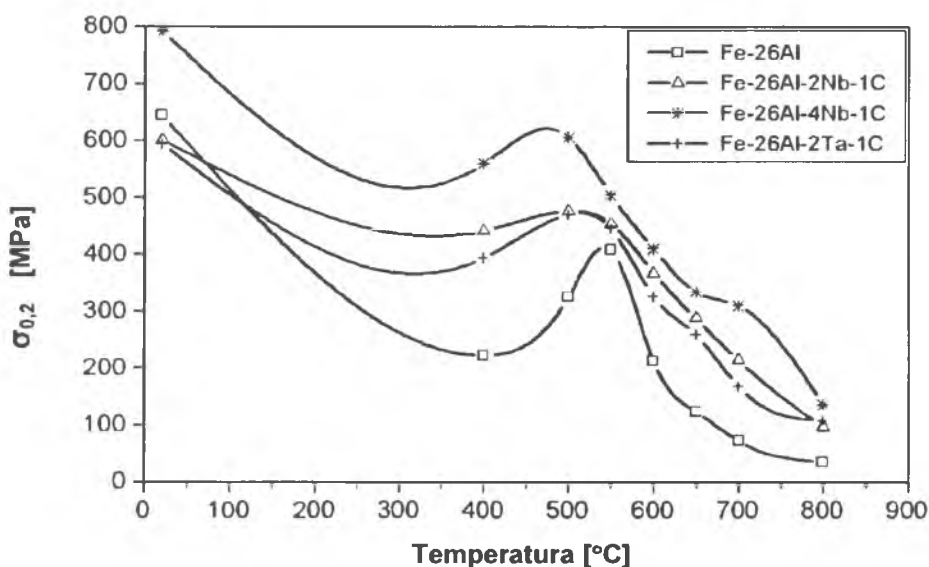


Rysunek 2.11. Krzywe naprężenie-odkształcenie dla stopów na bazie Fe-26Al w próbie ściskania w temperaturze pokojowej [112]



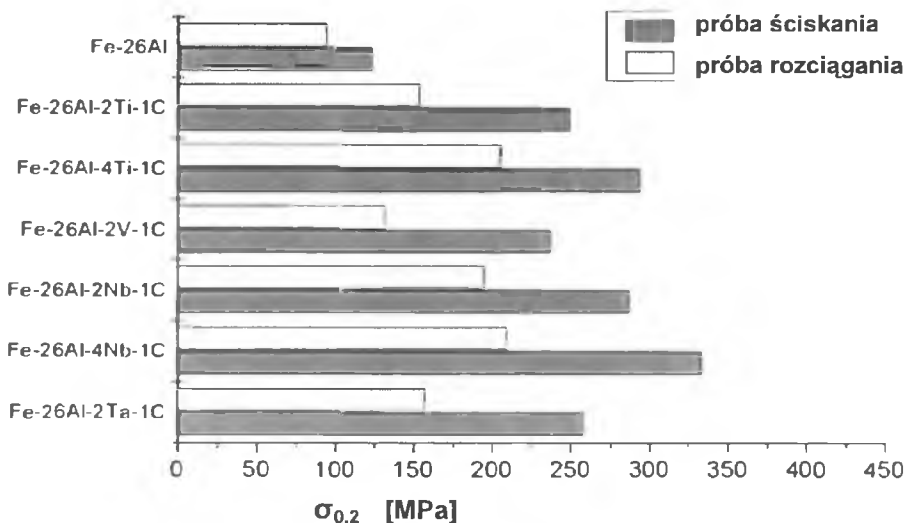
Rysunek 2.12. Krzywe naprężenie-odkształcenie dla stopów na bazie Fe-26Al w próbie rozciągania w temperaturze pokojowej [112]

Ponieważ badania mechaniczne przeprowadzone w temperaturze pokojowej wykazały występowanie zjawiska symetrii rozciąganie-ściskanie przeprowadzono również badanie stopów w podwyższonych temperaturach. Wyniki badań pokazują, że stop Fe-26Al-4Nb-1C również wykazuje największą wytrzymałość ze wszystkich badanych stopów. Na rys. 2.13 przedstawiono wykres zmiany wytrzymałości w zależności od temperatury w próbie na ściskanie.

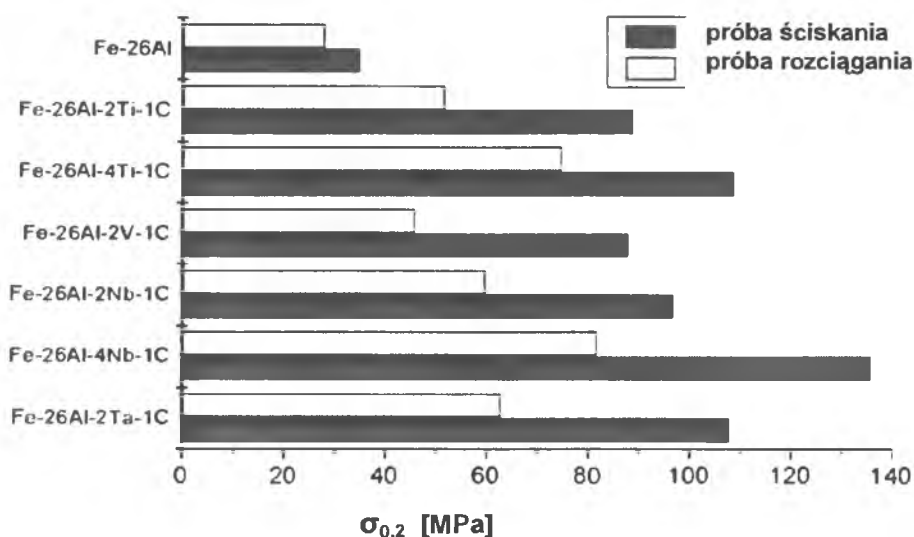


Rysunek 2.13. Zależność granicy plastyczności od temperatury, w próbie ściskania dla stopów na bazie Fe-26Al [112]

Porównanie granicy plastyczności w próbie ściskania i rozciągania w temperaturze 650°C (rys. 2.14) oraz 800°C (rys. 2.15) potwierdza występowanie zjawiska asymetrycznego rozciągania-ściskania dla wszystkich badanych w tych temperaturach stopów.



Rysunek 2.14. Zmiana granicy plastyczności dla stopów na bazie Fe-26Al w próbach ściskania i rozciągania w temperaturze 650°C [112]

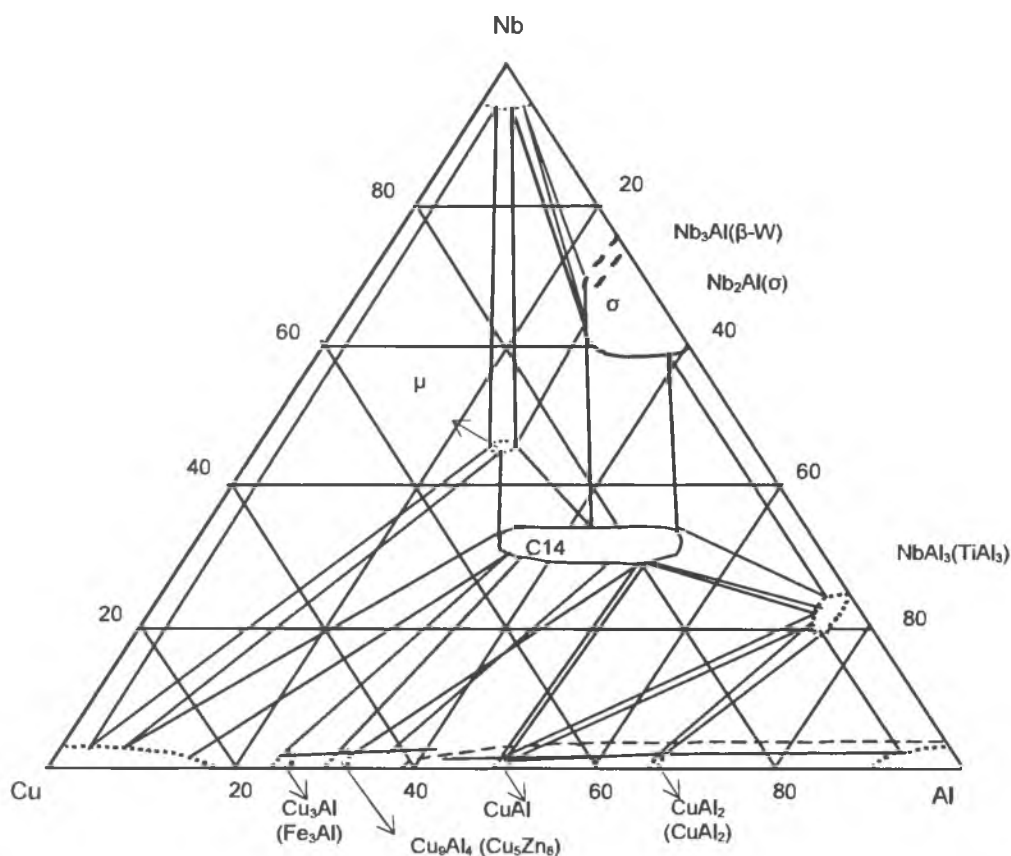


Rysunek 2.15. Zmiana granicy plastyczności dla stopów na bazie Fe-26Al w próbach ściskania i rozciągania w temperaturze 800°C [112]

Przedstawione wyniki wskazują w sposób jednoznaczny skuteczność umacniania wydzieleniowego fazami Laves’a stopu Fe-26Al-4Nb-1C.

### 2.3.3 Stopy z pamięcią kształtu Cu-Al-Nb

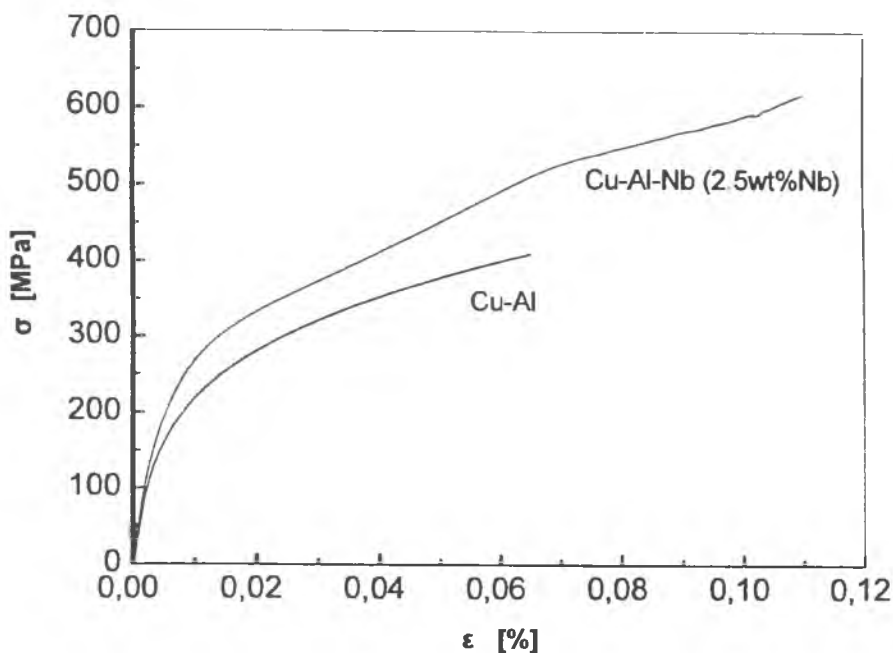
Grupą materiałów w strukturze, których również występują międzymetaliczne fazy Laves’a są stopy miedzi wykazujące pamięć kształtu w podwyższonych temperaturach (HTSMA) [114]. Wysokotemperaturowe stopy typu Cu-Al-Nb charakteryzują się w temperaturze pokojowej strukturą dwufazową złożoną z martenzytycznej osnowy oraz wydzielen pierwotnych na bazie niobu. Główna fazą tworzącą wydzielenia pierwotne jest faza Laves’a typu  $Nb(Cu,Al)_2$ . Obecność wydzielen w strukturze tych stopów wpływa na ich właściwości mechaniczne, plastyczne oraz na przebieg zjawiska pamięci kształtu związanego z odwracalną przemianą martenzytyczną. Możliwość występowania faz Laves’a w stopach Nb-Cu-Al wynika z wykresu równowagi fazowej (rys. 2.16) wykonanego dla temperatury 1000°C. W tej temperaturze faza Laves’a  $Nb(Cu,Al)_2$  o strukturze typu C14 występuje w równowadze wraz z innymi dwuskładnikowymi fazami, takimi jak  $Cu_3Al$  czy  $Al_4Cu_9$ .



Rysunek 2.16. Przekrój układu równowagi fazowej w temperaturze 1000°C dla stopu Cu-Al-Nb. C14 to obszar istnienia fazy Laves'a  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  [113]

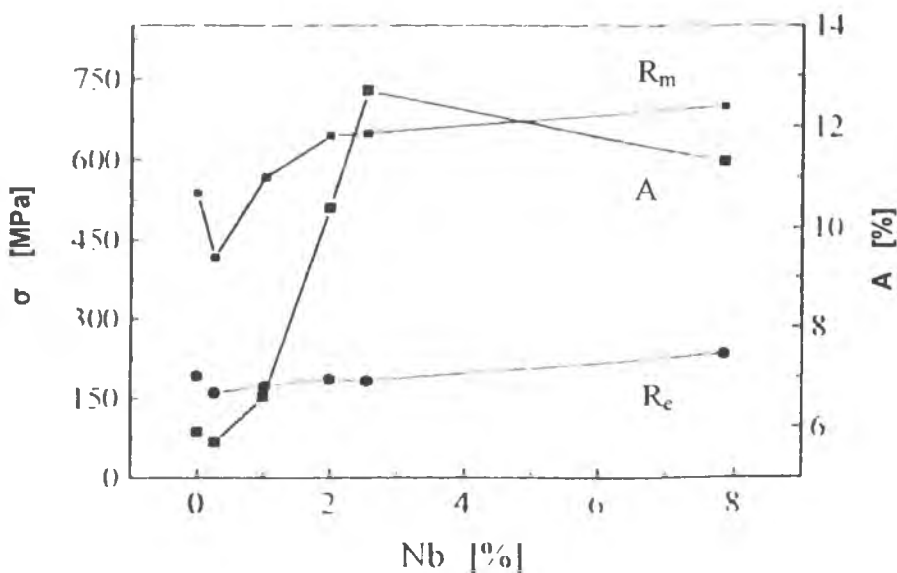
Wpływ wydzielen pierwotnych fazy  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  na poprawę właściwości mechanicznych stopów Cu-Al-Nb przedstawia rys. 2.17. Na rysunku porównano krzywe naprężenie-odkształcenie uzyskane w statycznej próbie rozciągania dla stopów Cu-Al oraz Cu-Al-Nb.





Rysunek 2.17. Poprawa właściwości mechanicznych w wyniku dodania niobu do stopu Cu-Al

Obecność wydzieliń, głównie fazy Laves'a, w stopach powoduje zwiększenie nie tylko granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie, ale równocześnie powoduje poprawę właściwości plastycznych (rys. 2.18).



Rysunek 2.18. Wpływ zawartości niobu na wytrzymałość na rozciąganie, granicę plastyczności oraz wydłużenie stopów Cu-Al-Nb [115]

Dalsze zmiany właściwości tych stopów tj. stabilności termicznej czy obniżenie temperatur charakterystycznych, stało się możliwe poprzez wprowadzenie do stopu Cu-Al-

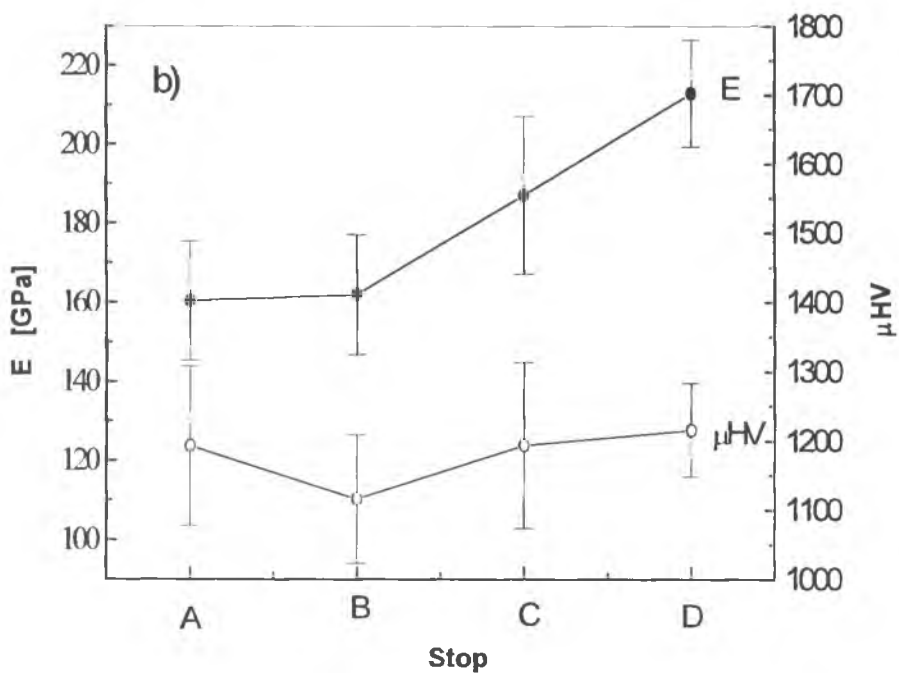
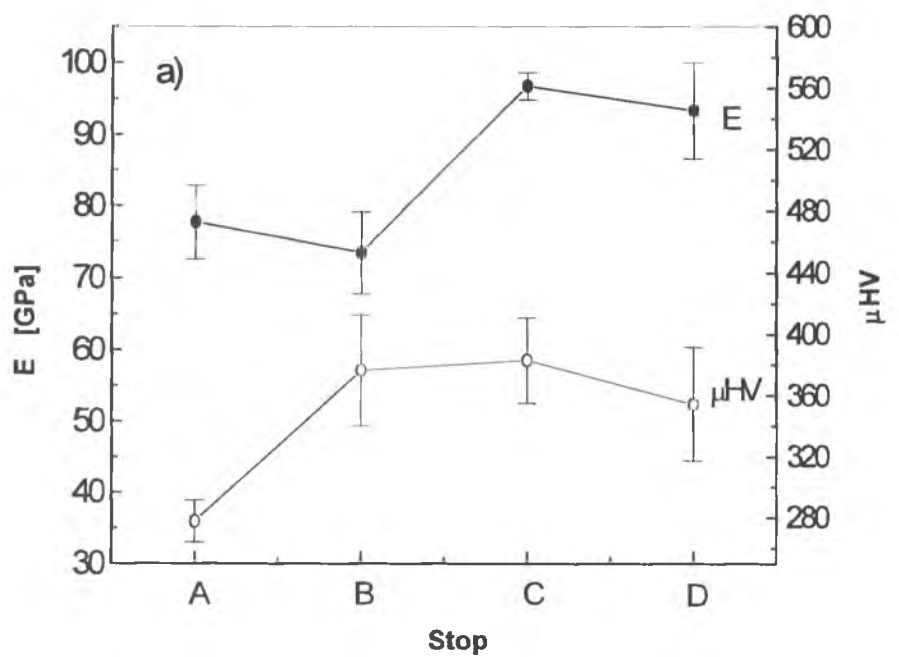
Nb czwartego składnika stopowego w postaci niklu, kobaltu lub chromu, co zostało pokazane w tab. 2.2.

Tabela 2.2. Składy chemiczne oraz temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej dla stopów Cu-Al-Nb-X [116]

Stop	Pierwiastek [%cięż.]								Temperatura [°C]				Histereza [°C]		
	Cu	Al	Nb	Ni	Co	Cr	Ti	B	M <sub>s</sub>	M <sub>f</sub>	A <sub>s</sub>	A <sub>f</sub>	ΔM	ΔA	A <sub>f</sub> -M <sub>s</sub>
A	85,15	12,5	2,0	-	-	-	0,3	0,05	306	297	371	402	9	31	96
B	81,65	13,0	2,0	3,0	-	-	0,3	0,05	151	120	163	179	31	16	28
C	82,65	13,0	2,0	-	2,0	-	0,3	0,05	177	161	220	241	16	21	64
D	83,65	13,0	2,0	-	-	2,0	0,3	0,05	220	184	302	354	36	52	134

Obecność dodatkowych pierwiastków stopowych spowodowała zmiany składu chemicznego zarówno osnowy jak również. pierwotnych wydzieleni faz Laves’a ( Nb(Cu,Al,X)<sub>2</sub>, gdzie X = Ni, Co, Cr ) Zmiany składu chemicznego wydzieleni pierwotnych powodują zwiększenie ich właściwości sprężystych. W przypadku martenzytycznej osnowy, dodatkowy pierwiastek stopowy powoduje wzrost zarówno właściwości sprężystych jak i mikrotwardości. Duża zmiana twardości osnowy stopów Cu-Al-Nb jest wynikiem nałożenia się procesu umacniania roztworowego oraz wydzieleniowego związanego z obecnością czastek faz Laves’a .

Zmiana właściwości fizycznych fazy Laves’a, pod wpływem czwartego pierwiastka stopowego w stopach typu Cu-Al-Nb-X, powoduje dalsze umocnienie tych stopów. Odbywa się to jednak kosztem właściwości plastycznych.



Rysunek 2.19. Wpływ czwartego składnika stopowego (Ni, Co, Cr) na moduł Young'a oraz mikrotwardość martenzytycznej osnowy (a) oraz wydzielní fazy  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  (b) [116]

### 3 Teza i cel pracy

Analiza literatury dotyczącej wpływu faz Laves'a na właściwości różnego rodzaju stopów pozwala stwierdzić, że obecność tych faz w ich strukturze wiąże się z poprawą właściwości mechanicznych tj. wytrzymałościowych, plastycznych czy sprężystych. W przypadku stopów na bazie miedzi wykazujących pamięć kształtu, analiza danych literaturowych dowodzi, że istnieje możliwość poprawy wysokotemperaturowych właściwości tych stopów poprzez modyfikację ich struktury. Stwierdzono, że wytworzenie w strukturze tych stopów znacznej ilości cząstek fazy Laves'a na bazie niobu wpływa na wzrost stabilności struktury w podwyższonej temperaturze oraz właściwości plastycznych przy zachowaniu wysokiego stopnia odzysku kształtu. Badania wykazały również, że wprowadzanie dalszych dodatków stopowych prowadzi do zmiany właściwości fizycznych fazy Laves'a, co nie zawsze skutkuje pozytywnymi zmianami właściwości użytkowych tych stopów. Istnieje konieczność określenia zmian struktury fazy Laves'a, występującej w stopach Cu-Al-Nb w postaci wydzieleni, w celu wyjaśnienia tych zależności.

Dokładnej charakterystyki struktury faz Laves'a w stopach zawierających dużą jej ilość dokonuje się metodami rentgenowskimi. W przypadku wydzieleni pierwotnych faz Laves'a w stopach Cu-Al-Nb lub Cu-Al-Nb-X, gdzie faza ta występuje w mniejszej ilości, charakterystyki tej można dokonać jedynie przy pomocy nowoczesnych metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Analiza tych metod oraz ich możliwości pozwalają na sformułowanie następującej tezy:

*Zmianę struktury faz Laves'a, występujących w stopach, w postaci drobnych wydzieleni, na skutek modyfikacji jej składu chemicznego, można analizować stosując techniki krystalografii elektronowej, a szczególnie techniki opartej na analizie wysokorozdzielczych obrazów uzyskanych w transmisyjnym mikroskopie elektronowym.*

Celem pracy jest określenie zmian struktury fazy Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$ , występującej w stopach miedzi wykazujących pamięć kształtu w podwyższonych temperaturach, pod wpływem czwartego pierwiastka stopowego, wykorzystując głównie metodę krystalografii elektronowej.

Dla zrealizowania postawionego celu skoncentrowano się na następujących zadaniach badawczych:

- ogólna charakterystyka materiału badań w postaci syntezowanych stopów zbliżonych swym składem chemicznym do faz Laves’a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  i  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  oraz stopów z pamięcią kształtu typu Cu-Al-Nb zawierających wydzielenia tej fazy przy pomocy następujących metod badawczych: mikroskopii świetlnej, skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej, spektrometru dyspersji energii oraz rentgenowskiej analizy fazowej,
- zbadanie zmian parametrów sieciowych metodą LeBail’a,
- wdrożenie programu CRISP do wyznaczenia współrzędnych atomów oraz parametrów sieci w komórce elementarnej,
- wyznaczenie względnych zmian parametrów sieci oraz położeń atomów w fazie Laves’a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  w zależności od czwartego składnika stopowego.

# 4 Badania własne

## 4.1 Materiał badań

Przedmiotem badań były dwie grupy stopów zawierających fazy Laves’a typu Nb(Cu,Al)<sub>2</sub>. Pierwszą grupę stanowiły stopy miedzi wykazujące zjawisko pamięci kształtu zawierające fazy Laves’a w postaci pierwotnych wydzielen znajdujących się w martenzytycznej osnowie. Były to stopy na bazie Cu-Al-Nb zawierające dodatkowy pierwiastek stopowy Ni, Co lub Cr oraz, w małej ilości, jako modyfikatory Ti oraz B. Modyfikatory zostały wprowadzone do stopów celem rozdrobnienia ziarna. Stopy wytopiono z metali o technicznej czystości w piecu indukcyjnym w atmosferze ochronnej argonu. Stopy wykonano w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Otrzymane wlewki stopów poddano homogenizacji w temperaturze 900°C w czasie 35h. Następnie wlewki cięto na płytki, które poddano walcowaniu na gorąco na taśmy o grubości 0,7mm i szerokości 45mm. Tak otrzymane taśmy poddano obróbce cieplnej polegającej na wygrzewaniu w temperaturze 850°C w czasie 20min., oraz następnym oziębianiu w wodzie. Składy chemiczne stopów oraz krótką charakterystykę ich właściwości przedstawiono w tab. 4.1.

Tabela 4.1. Składy chemiczne i temperatury charakterystyczne stopów wykazujących pamięć kształtu

Stop	Pierwiastek [%cięż.]								Temperatura [°C]	
	Cu	Al	Nb	Ni	Co	Cr	Ti	B	M <sub>s</sub>	A <sub>r</sub> -M <sub>s</sub>
A	85,15	12,5	2,0	-	-	-	0,3	0,05	306	96
B	81,65	13,0	2,0	3,0	-	-	0,3	0,05	151	28
C	82,65	13,0	2,0	-	2,0	-	0,3	0,05	177	64
D	83,65	13,0	2,0	-	-	2,0	0,3	0,05	220	134

Drugą grupę stopów stanowiły syntezowane fazy Laves’a. Fazy te wytopiono z metali o dużej czystości w piecu łukowym w atmosferze ochronnej argonu. Tak otrzymane fazy poddano następnie homogenizacji w temperaturze 800°C w czasie 20h. Otrzymany materiał badań, w postaci pastylek, został pocięty na płytki o grubości ok. 0,3mm. Składy chemiczne tych faz przedstawiono w tab. 4.2.

Tabela 4.2. Składy chemiczne syntezowanych faz Laves'a

Stop	Pierwiastek [%at.]							
	Nb	Cu	Al	Ni	Co	Cr	Ti	Zr
Nb-Cu-Al	31,82	27,36	40,82	-	-	-	-	-
Nb-Cu-Al-Ni	31,63	19,95	40,57	7,85	-	-	-	-
Nb-Cu-Al-Co	31,64	19,95	40,59	-	7,82	-	-	-
Nb-Cu-Al-Cr	31,31	19,75	40,17	-	-	8,78	-	-
Nb-Cu-Al-Ti	31,08	19,60	39,87	-	-	-	9,46	-
Nb-Cu-Al-Zr	32,54	20,52	41,74	-	-	-	-	5,20

## 4.2 Metodyka badań

Do realizacji celów pracy wykorzystano następujące metody badawcze:

- mikroskopię świetlną,
- rentgenowską analizę fazową,
- skaningową mikroskopię elektronową,
- transmisyjną mikroskopię elektronową.

Mikroskopia świetlna pozwoliła wstępnie oszacować możliwą liczbę faz obecnych w badanych stopach, ich rozmieszczenie i ilość oraz wielkość i kształt ziaren. Badania te przeprowadzono na zglądach metalograficznych, nietrawionych, polerowanych mechanicznie. Do badań użyto mikroskopu świetnego typu Neophot.

Rentgenowska analiza fazowa pozwoliła na określenie rodzaju faz tworzących badane stopy oraz określenie parametrów stałych sieciowych badanych faz Laves'a. Badania przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim X-Pert firmy Philips.

Skaningowa mikroskopia elektronowa pozwoliła na dokładniejszą analizę składowych struktury badanych stopów. W badaniach korzystano ze skaningowego mikroskopu elektronowego JSM 6480 firmy JEOL. Korzystając ze spektrometru dyspersji energii (EDS) określono składy chemiczne poszczególnych faz.

Transmisyjna mikroskopia elektronowa pozwoliła określić strukturę badanych faz. W badaniu struktury fazy Laves'a wykorzystano głównie metodę krystalografii elektronowej. Zastosowanie tej metody badawczej było możliwe dzięki wykorzystaniu możliwości badawczych, jakie daje nowoczesny, wysokorozdzielczy, transmisyjny

mikroskop elektronowy JEM 3010 firmy JEOL wyposażony w spektrometr dyspersji energii oraz kamerę slow-scan. Tak wyposażony mikroskop umożliwia rejestrację na nośnikach cyfrowych uzyskanych obrazów dyfrakcyjnych oraz mikroskopowych. Zapisane cyfrowo wysokorozdzielcze obrazy posłużyły do wykonania analizy komputerowej pozwalającej na określenie wielu parametrów struktury badanych faz Laves'a, tj. określenia parametrów sieciowych czy współrzędnych atomów w komórce elementarnej [117].

Krystalografia elektronowa jest jedną z technik pozwalających na analizę strukturalną materiałów krystalicznych. Chociaż krystalografia rentgenowska wciąż jest najlepszą metodą dokładnego wyznaczenia parametrów struktur krystalicznych (wyznaczono ponad 200000 struktur za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich na pojedynczych kryształach) to jednak, w pewnych sytuacjach, krystalografia elektronowa wykazuje wyższość nad krystalografią rentgenowską:

- oddziaływanie elektronów z materią jest znacznie silniejsze niż promieni rentgenowskich. Zatem mogą być analizowane o wiele mniejsze kryształy niż w przypadku krystalografii rentgenowskiej. Dla dyfrakcji rentgenowskiej pojedynczego kryształu, powinny one mieć wymiar większy niż  $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}$ . Dla dyfrakcji elektronów wymiar kryształu może być rzędu  $0,1 \times 0,1 \times 0,1 \mu\text{m}$  a nawet mniejsze kryształy o wielkości 10-20 komórek elementarnych mogą być badane metodą wysokorozdzielczej mikroskopii. Krystalografia elektronowa może znaleźć zastosowanie do analizy strukturalnej kryształów o rozmiarach zbyt małych dla analizy za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich,
- elektrony mogą być ogniskowane przez soczewki magnetyczne pozwalając na tworzenie wysokorozdzielczych obrazów mikroskopowych, co w przypadku metod rentgenowskich nie jest możliwe,
- dyfrakcja elektronów pozwala uniknąć typowych problemów powstających przy dyfrakcji proszków, nie ma problemu z nakładaniem się refleksów w dyfrakcji elektronowej gdzie wszystkie refleksy dyfrakcyjne mogą być jednoznacznie określone,
- obrazy wysokorozdzielcze mogą być użyte do badania defektów w kryształach.

W efekcie krystalografię elektronową można traktować jako kolejną metodę badawczą pozwalającą na analizę strukturalną materiałów. Przykładem wykorzystania



krystalografii elektronowej opartej na programie CRISP [118] do wyznaczenia symetrii oraz struktury materiału jest analiza kwazi-kryształu Al-Co-Ni („Structure of the pseudodecagonal Al–Co–Ni approximant PD4”) [119].

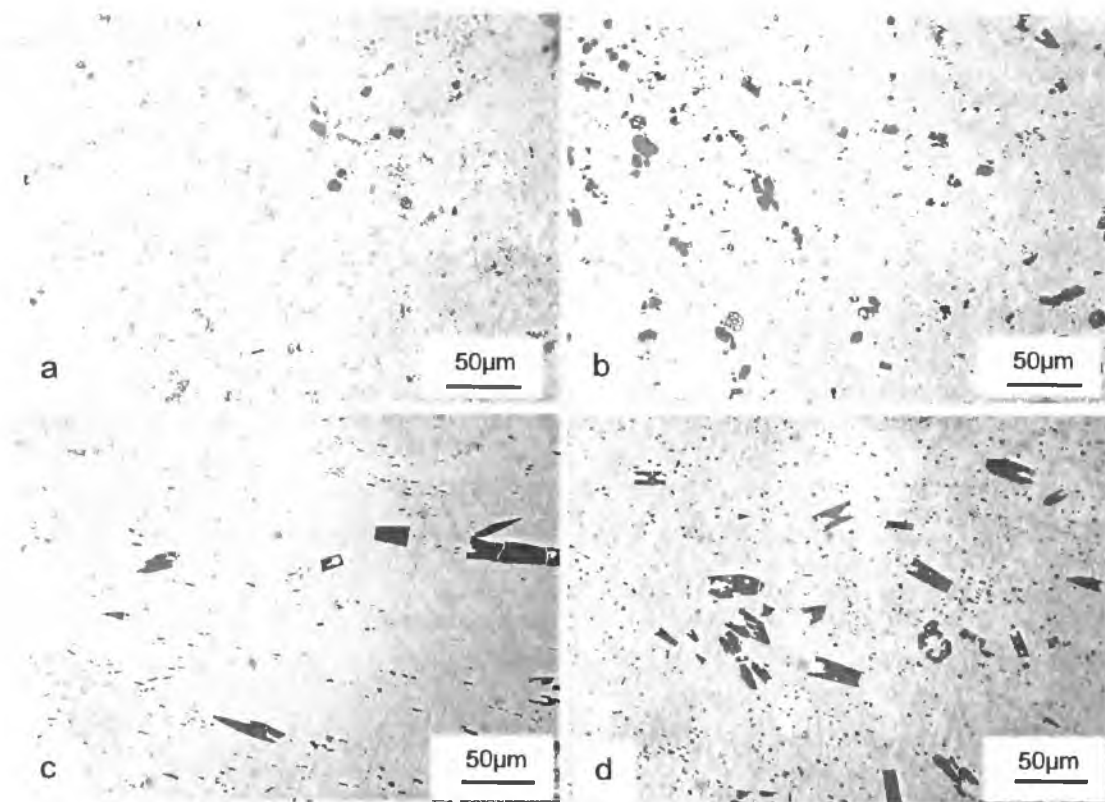
Badania przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej prowadzono na próbkach wykonanych metodą cienkich folii. Z płytek stopów wycinano elektroiskrowo krążki o średnicy 3mm, które następnie poddano ścienianiu, w pierwszej fazie na papierze ściernym do grubości ok. 120 $\mu$ m, a następnie na zagłębiarce do grubości ok. 10 $\mu$ m. Następnie krążki poddano polerowaniu jonowemu na polerce jonowej typu PIPS 691 aż do uzyskania perforacji. Badania mikroskopowe tak przygotowanych próbek prowadzono stosując napięcie przyspieszające 300kV.

## 5 Wyniki badań

Badania przeprowadzone na stopach Cu-Al-Nb i Cu-Al-Nb-X, z pamięcią kształtu w podwyższonych temperaturach, wykazały pozytywną rolę wydzielen pierwotnych faz Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  w równoczesnym umocnieniu i uplastycznieniu tych stopów. Dlatego, zdecydowano się przeprowadzić dokładne badania zmian struktury tych faz pod wpływem czwartego pierwiastka stopowego. Aby badania te można było przeprowadzić przy użyciu zarówno transmisyjnej mikroskopii elektronowej jak i rentgenowskiej analizy strukturalnej należało, oprócz stopów typu Cu-Al-Nb, wytworzyć materiał zawierający dużą ilość fazy Laves'a. Zgodnie z powyższym główne badania przeprowadzono na fazach  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$ , będących syntezą czystych składników.

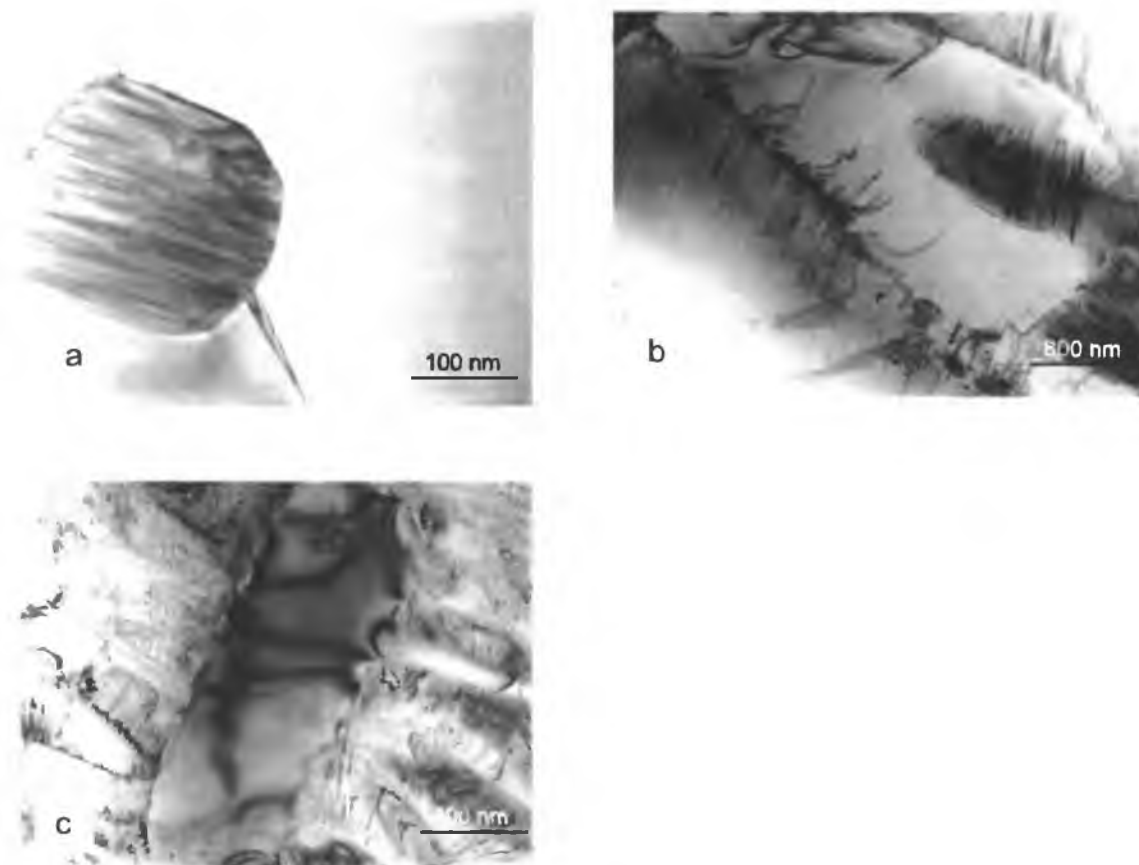
### 5.1 Analiza wydzielen faz Laves'a w stopach Cu-Al-Nb-X

Badania mikrostruktury stopów typu Cu-Al-Nb oraz Cu-Al-Nb-X wykazujących pamięć kształtu wykazały, że większość wydzielen (rys. 5.1), w tym głównie fazy Laves'a posiada bardzo zróżnicowane wymiary oraz kształty. Zarówno morfologia wydzielen jak i ich rozmieszczenie, w dużej mierze, zależą od rodzaju czwartego pierwiastka stopowego. Z powodu niewielkiej ilości jak i rozdrobnienia analizę struktury tych cząstek przeprowadzono przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego [114].



Rysunek 5.1. Mikrostruktura stopów Cu-Al-Nb (2,56%cięż. Nb i 7,86%cięż. Nb) (a,b), Cu-Al-Nb-Ni (c) oraz Cu-Al-Nb-Co (d) wykazujących pamięć kształtu, zawierających wydzielania pierwotne fazy Laves'a

Badania te wykazały obecność w cząstkach faz Laves'a błędów ułożenia, mikrobliźniaków oraz pojedynczych dyslokacji, przy czym ilość wymienionych defektów zależała od wielkości wydzieleń i rodzaju czwartego pierwiastka stopowego. Stwierdzono również, że ilość błędów ułożenia ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem wielkości tych wydzieleń. W wydzieleniach o bardzo małych rozmiarach błędy ułożenia występują w całej objętości cząstki (rys. 5.2a). Obok błędów ułożenia obserwowane były również pojedyncze dyslokacje. W bardzo dużych wydzieleniach występowały jedynie pojedyncze dyslokacje, szczególnie w pobliżu granicy międzyfazowej (rys. 5.2b). Podobną tendencję zmian struktury defektowej stwierdzono wraz z wprowadzaniem kolejnego pierwiastka stopowego (rys. 5.2c).



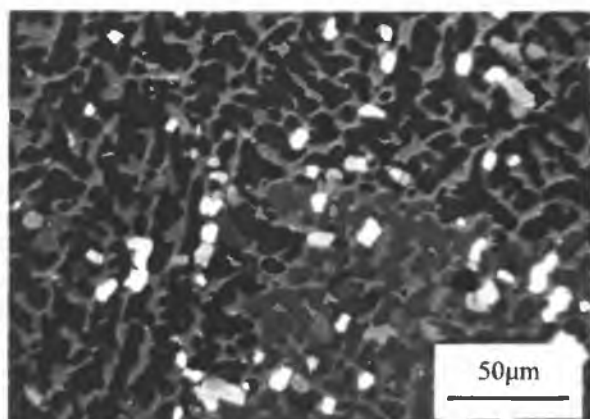
Rysunek 5.2. Obrazy mikroskopowe defektów sieciowych obecnych w cząstkach fazy Laves'a występujących w stopie Cu-Al-Nb (a, b) oraz Cu-Al-Nb-Co (c)

## 5.2 Analiza syntezowanych faz Laves'a $Nb(Cu,Al,X)_2$

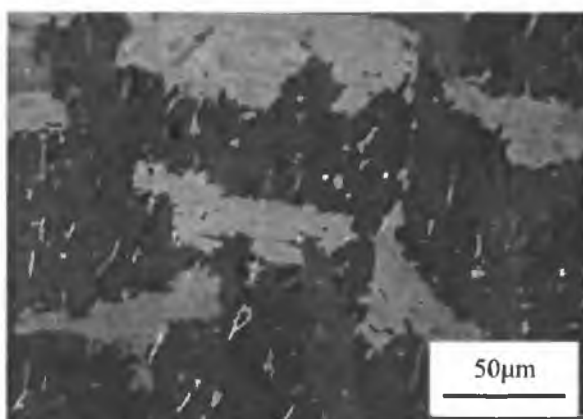
### 5.2.1 Mikrostruktura syntezowanych faz Laves'a

Obserwacje mikroskopowe zglądów metalograficznych syntezowanych faz, w stanie wyjściowym, pozwoliły określić kształt, wielkość i rozmieszczenie poszczególnych składowych struktury (rys. 5.3). Analiza otrzymanych struktur wykazała, że wbrew temu, co przewidywano, w badanych materiałach mamy do czynienia nie ze strukturą jednofazową, ale wielofazową. Ilość drugiej fazy zmienia się wraz z rodzajem stopu. Największą ilość drugiej fazy obserwowano w syntezowanej fazie trójskładnikowej oraz zawierającej kobalt. Wykonane badania wykazały w miarę równomierne ich rozmieszczenie. W poszczególnych syntezowanych materiałach występują różnice w wielkościach i kształtach ziaren zarówno fazy Laves'a jak i innych faz. Na obrazach

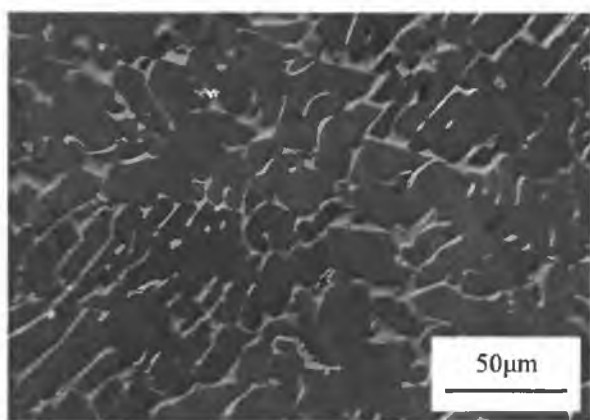
mikrostruktur wyraźnie widoczny jest efekt blokowania przemieszczających się granic ziaren fazy Laves'a przez obecne w strukturze wydzielenia drugiej fazy.



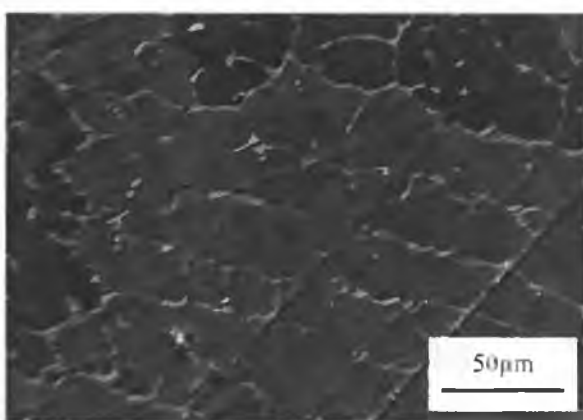
Nb-Cu-Al



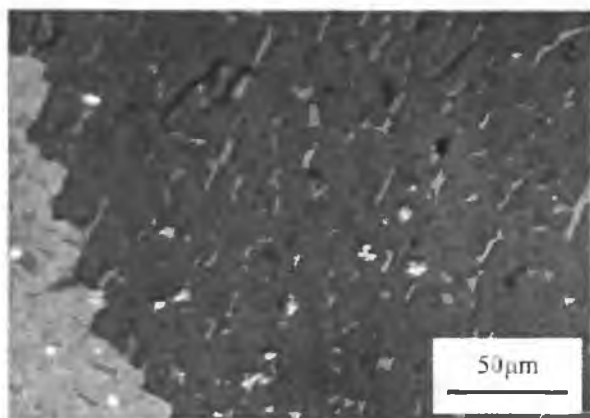
Nb-Cu-Al-Ni



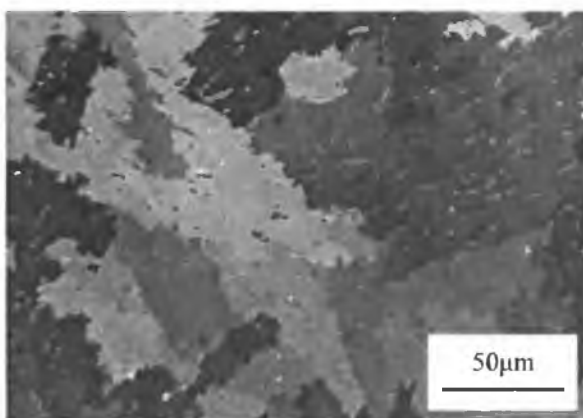
Nb-Cu-Al-Co



Nb-Cu-Al-Cr

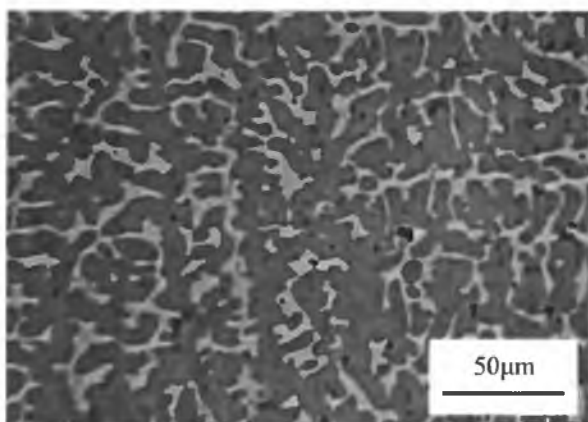


Nb-Cu-Al-Ti

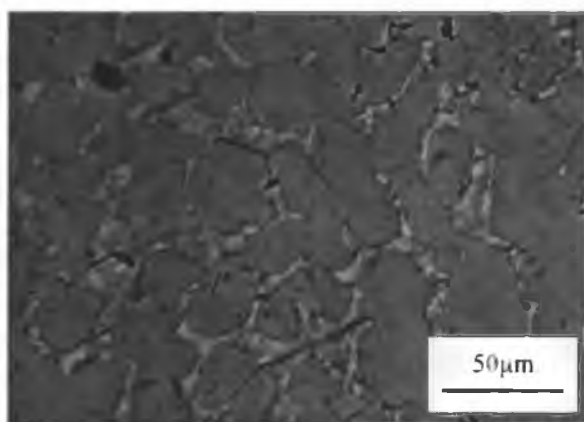


Nb-Cu-Al-Zr

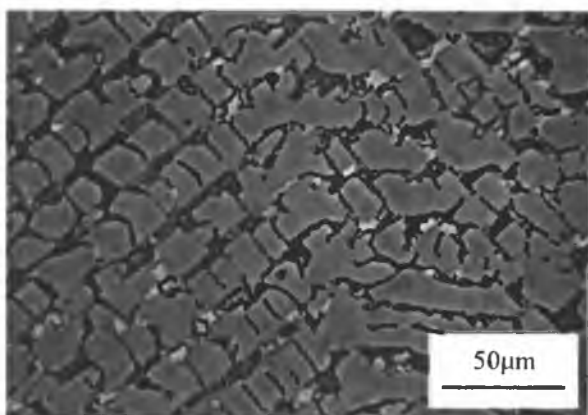
Rysunek 5.3. Mikrostruktura faz Nb-Cu-Al-X, gdzie X: Ni, Co, Cr, Ti, Zr (bez obróbki cieplnej). Zdjęcia zglądów nietrawionych wykonane w świetle spolaryzowanym



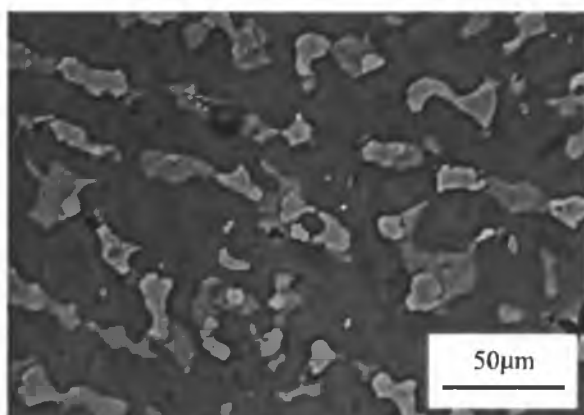
Nb-Cu-Al



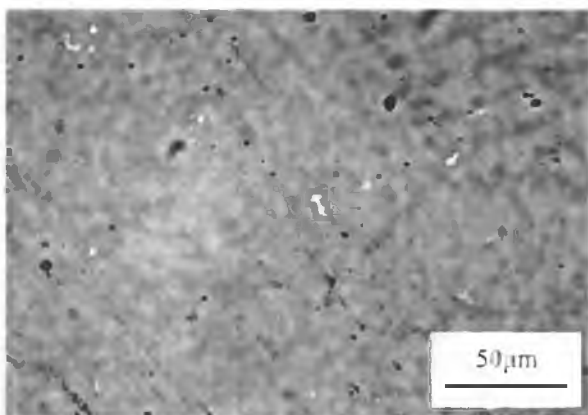
Nb-Cu-Al-Ni



Nb-Cu-Al-Co



Nb-Cu-Al-Cr



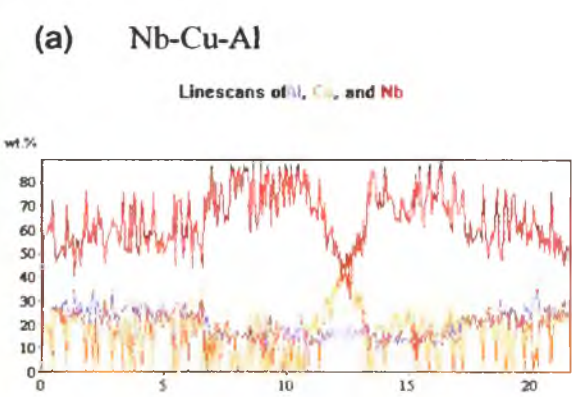
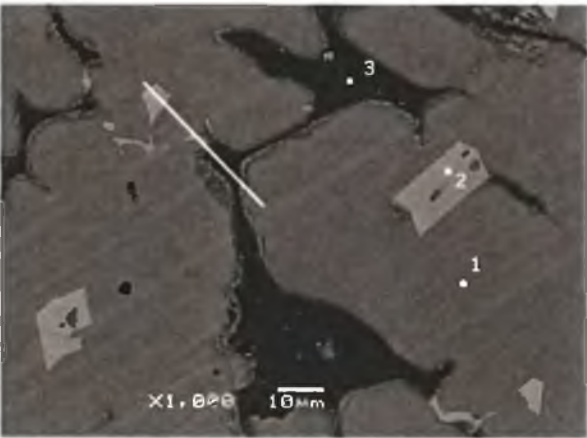
Nb-Cu-Al-Ti

Rysunek 5.4. Mikrostruktura faz Nb-Cu-Al-X, gdzie X: Ni, Co, Cr, Ti poddanych wyżarzaniu w temperaturze 800°C w czasie 20h

Poddanie syntezowanych faz wyżarzaniu w temperaturze 800°C w czasie 20h spowodowało zmiany w ich mikrostrukturze (rys. 5.4). Jak można zauważyć mikrostruktura faz po wyżarzaniu różni się w znaczący sposób od mikrostruktury faz w stanie wyjściowym. Wyżarzanie spowodowało zmiany w morfologii ziaren oraz zauważalny wzrost ilości drugiej fazy. Szczególnie widoczne to jest dla syntezowanych faz

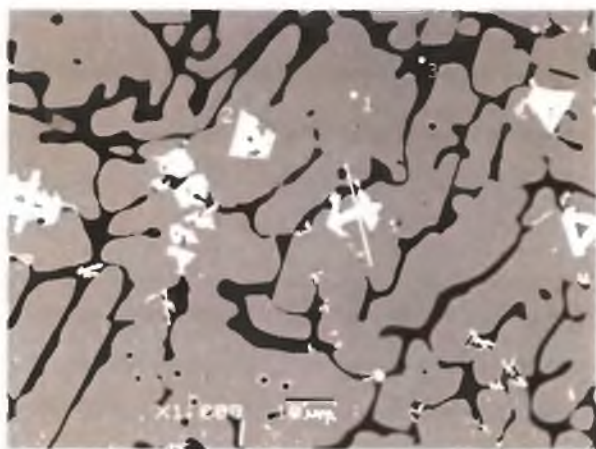
zawierających jako czwarty pierwiastek Ni, Co i Cr. Jedynie w syntezowanej fazie zawierającej tytan wyżarzanie doprowadziło do struktury jednofazowej. Badania syntezowanych faz poddanych wyżarzaniu wykazały, że temperatura 800°C jest zbyt niska (z wyjątkiem fazy zawierającej tytan) dla uzyskania struktury jednofazowej. Dlatego, dalsze badania prowadzono na fazach Laves’a nie poddawanych wyżarzaniu..

Wiele cennych informacji dotyczących struktury faz otrzymanych na drodze syntezy czystych składników uzyskano w badaniach przeprowadzonych przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej. W badaniach tych określono nie tylko wielkość, kształt i rozmieszczenie ziaren poszczególnych składników struktury, ale również wyznaczono składy chemiczne podstawowej fazy, którą jest faza Laves’a oraz innych, występujących w tych materiałach, faz (rys. 5.5).



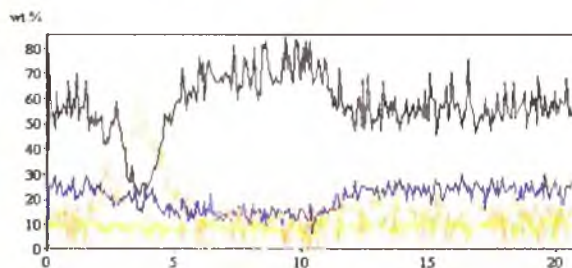
Obszar	Nb		Al		Cu	
	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]
1 – faza I <i>Nb(Cu,Al)<sub>2</sub></i>	34,54	57,18	48,05	23,10	17,41	19,72
2 – faza II <i>Nb(Cu,Al)</i>	51,61	71,62	32,14	12,95	16,25	15,43
3 – faza III <i>Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub></i>	0,44	0,82	38,88	21,21	60,68	77,96



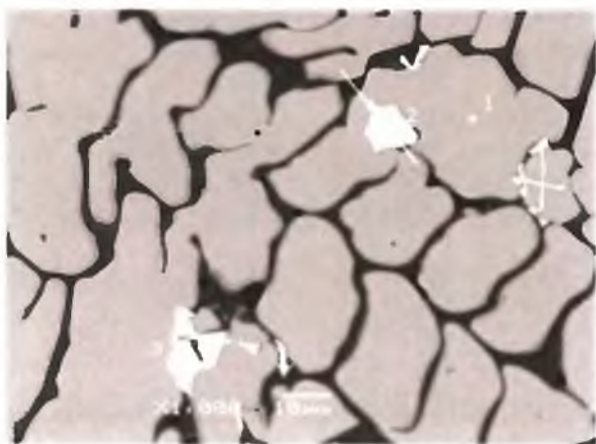


(b) Nb-Cu-Al-Ni

Linescans of Al, Cu, and Nb

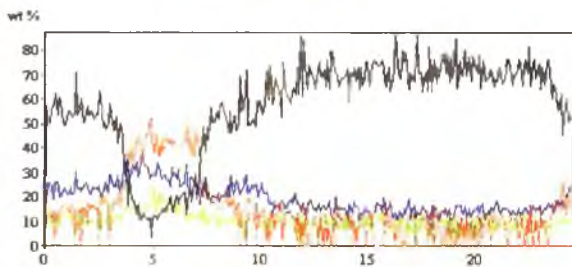


Obszar	Nb		Al		Cu		Ni	
	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]
1 – faza I $Nb(Cu,Al)_2$	35,45	58,43	47,28	22,64	11,03	12,44	6,23	6,49
2 – faza II $Nb(Cu,Al)$	51,96	72,53	32,73	13,27	9,77	9,32	5,53	4,88
3 – faza III $Al_4Cu_9$	1,25	2,41	42,18	23,57	52,32	68,85	4,25	5,17



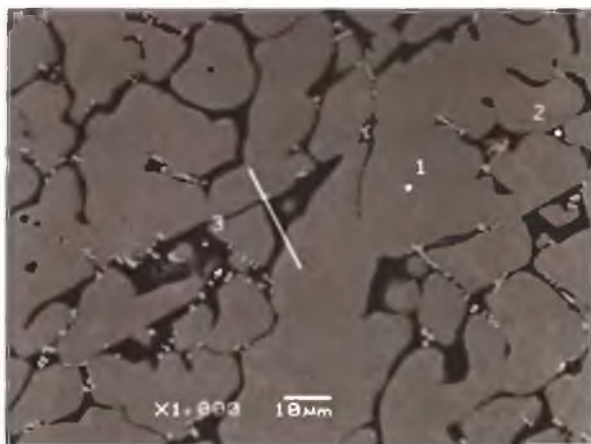
(c) Nb-Cu-Al-Co

Linescans of Al, Cu, and Nb



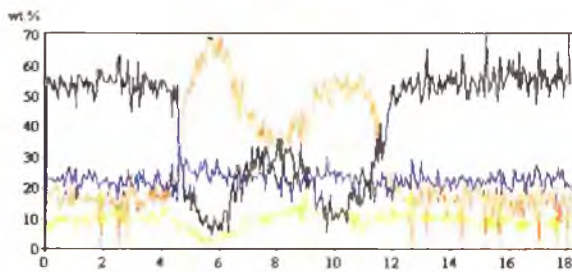
Obszar	Nb		Al		Cu		Co	
	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]
1 – faza I $Nb(Cu,Al)_2$	35,48	58,29	46,78	22,32	10,94	12,29	6,81	7,10
2 – faza II $Nb(Cu,Al)$	51,93	72,56	32,85	13,33	8,91	8,52	6,32	5,60
3 – faza III $Al_4Cu_9$	0,60	1,17	42,57	23,90	54,77	72,41	2,06	2,52



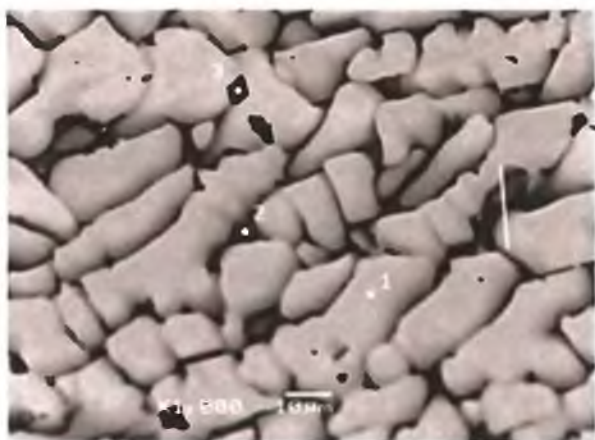


(d) Nb-Cu-Al-Cr

Linescans of Al, Cu, and Nb

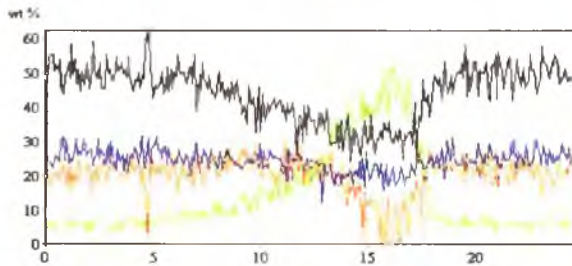


Obszar	Nb		Al		Cu		Cr	
	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]
1 – faza I $Nb(Cu,Al)_2$	35,04	57,73	45,75	21,89	13,03	14,68	6,19	5,70
2 – faza II $Al_4Cr_9$	16,97	31,38	37,92	20,36	6,84	8,66	38,27	39,60
3 – faza III $CuAl$	1,18	2,33	45,55	26,07	52,42	70,66	0,85	0,94

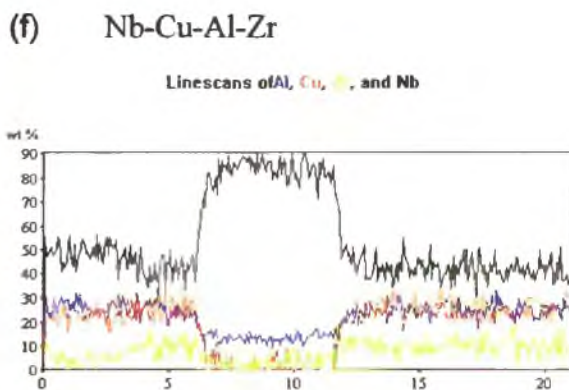


(e) Nb-Cu-Al-Ti

Linescans of Al, Cu, and Nb



Obszar	Nb		Al		Cu		Ti	
	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]
1 – faza I $Nb(Cu,Al)_2$	30,82	52,96	48,95	24,43	16,18	19,02	4,06	3,59
2 – faza II $TiAl$	17,11	32,05	34,75	18,91	8,14	10,44	39,99	38,60
3 – faza III $Ti$	8,82	16,15	7,06	3,75	2,28	2,86	81,84	77,24



Obszar	Nb		Al		Cu		Zr	
	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]	[%at.]	[%cięż.]
1 – faza I $Nb(Cu,Al)_2$	31,76	52,09	47,38	22,57	16,89	18,94	3,98	6,40
2 – faza II $Nb(Cu,Al)$	48,19	67,06	34,26	13,84	11,81	11,24	5,75	7,86
3 – faza III $Nb_3(Cu,Al)$	62,43	81,36	31,33	11,86	3,11	2,77	3,13	4,01

Rysunek 5.5. Obrazy mikrostruktur syntezowanych faz Nb-Cu-Al-X uzyskane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego oraz wyniki analiz składow chemicznych poszczególnych składników struktury (fazy, które przypisano tym obszarom identyfikowano w oparciu o podane składy chemiczne używając metody rentgenowskiej analizy fazowej oraz metody elektronograficznej – rozdz. 5.2.2)

Tabela 5.1. Składy chemiczne syntezowanych faz Laves’a typu  $Nb(Cu,Al,X)_2$

Faza	Pierwiastek [%at.]							
	Nb	Cu	Al	Ni	Co	Cr	Ti	Zr
Nb-Cu-Al	34,54	17,41	48,05					
Nb-Cu-Al-Ni	35,45	11,03	47,28	6,23				
Nb-Cu-Al-Co	35,48	10,94	46,78		6,81			
Nb-Cu-Al-Cr	35,04	13,03	45,75			6,19		
Nb-Cu-Al-Ti	30,82	16,18	48,95				4,06	
Nb-Cu-Al-Zr	31,76	16,89	47,38					3,98

W tab. 5.1 zebrano wyniki analizy chemicznej fazy Laves’a otrzymanej we wszystkich badanych materiałach. Z danych tych wynika, że z wyjątkiem faz zawierających Ti i Zr otrzymana faza Laves’a zawiera ok. 35%at. niobu, ok. 47%at. aluminium i ok. 6%at. niklu,

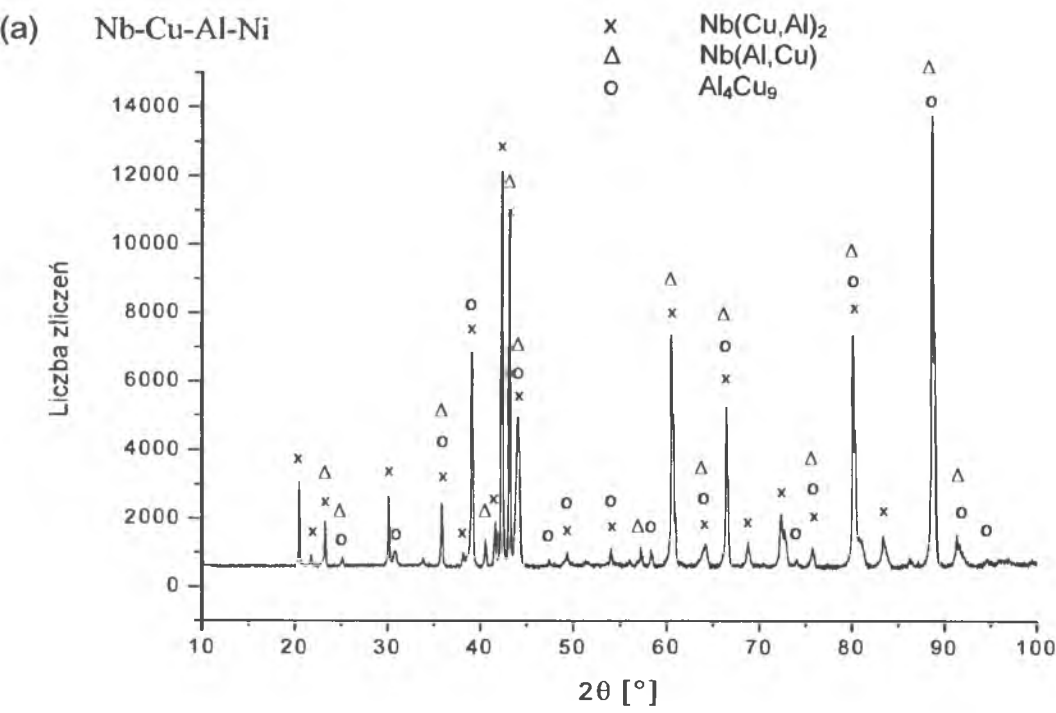
kobaltu lub chromu. Nikiel, kobalt i chrom zastępują głównie atomy miedzi. W fazach zawierających tytan i cyrkon zawartość niobu zmniejsza się do ok. 32%at., a Ti i Zr do ok. 4%at.

Poza fazą Laves'a w syntezowanych materiałach Nb-Cu-Al-X obserwowano do kilkunastu procent innych faz. Biorąc pod uwagę tylko ich składy chemiczne i wykres równowagi dla stopu Nb-Cu-Al (rys. 2.16) można przypuszczać, że mogą to być takie fazy jak: Nb(Cu,Al) oraz Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. Uwzględniając składy chemiczne oraz wpływ czwartego pierwiastka, obecności fazy  $\gamma$  można się spodziewać w syntezowanych trójskładnikowych fazach oraz czteroskładnikowych zawierających Ni lub Co. Bardziej złożoną strukturę fazową posiadają syntezowane fazy zawierające Cr, Ti lub Zr. W syntezowanej fazie czteroskładnikowej zawierającej tytan występują cząstki bazujące na tym pierwiastku, natomiast w fazie zawierającej cyrkon obserwowano obszary wzbogacone w niob, którym można przypisać fazę Nb<sub>3</sub>(Cu,Al). Dokładną analizę fazową syntezowanych stopów wykonano stosując metodę rentgenowskiej analizy fazowej oraz dyfrakcję elektronów.

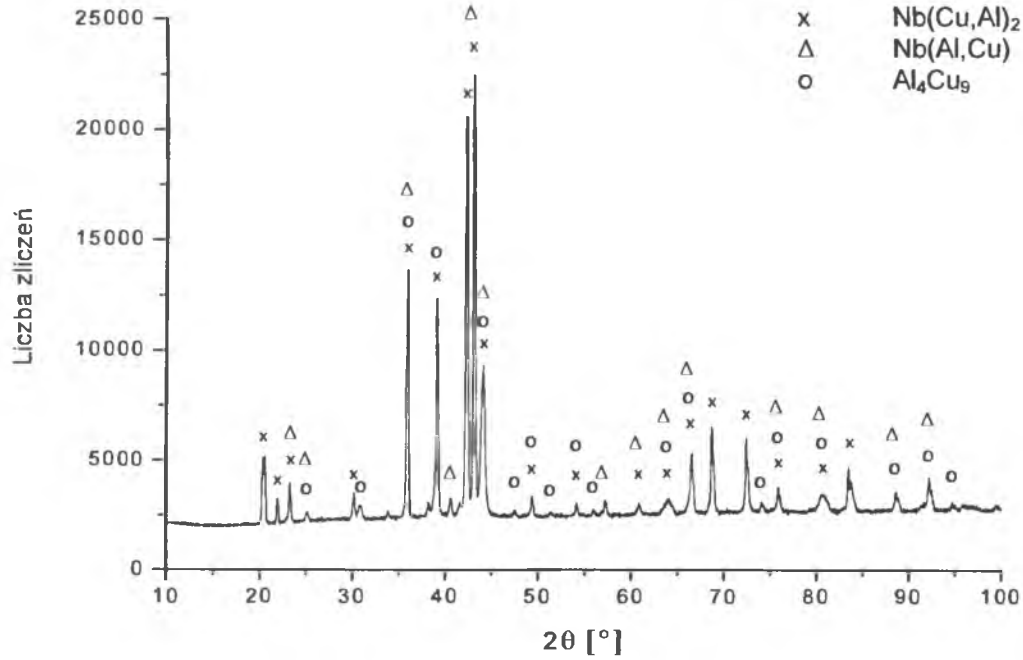
### 5.2.2 Analiza fazowa syntezowanych faz Laves'a

Na rys. 5.6 przedstawiono dyfraktogramy otrzymane dla badanych syntezowanych faz Laves'a. Identyfikacji dyfraktogramów dokonano na podstawie danych ICDD (The International Centre for Diffractions Data) z bazą danych PDF-2. Otrzymane dyfraktogramy porównano z dyfraktogramem trójskładnikowej fazy Laves'a Nb(Cu,Al)<sub>2</sub> oraz z dyfraktogramami innych faz, które mogły być obecne w strukturze badanych stopów biorąc pod uwagę składy chemiczne wyznaczone metodą EDS. W przypadku niektórych stopów można zaobserwować obecność tekstury. Istnienie tekstury widoczne jest zwłaszcza na dyfraktogramie wykonanym dla stopu Nb-Cu-Al-Zr. Zauważone podczas analizy rentgenogramów niewielkie przesunięcia linii dyfrakcyjnych względem danych wzorcowych, dostępnych w bazie ICDD, mogą być spowodowane różnicami w składach chemicznych badanych faz. Przesunięcia linii w przypadku faz Laves'a Nb(Cu,Al)<sub>2</sub> mogą być również spowodowane przynależnością tych faz do układu heksagonalnego. Cecha ta w połączeniu z odmiennym składem chemicznym faz i wzorców skutkuje również zmianami stałych sieciowych, stając się źródłem właśnie takich przesunięć. Wyniki analizy rentgenowskiej potwierdziły obecność fazy Laves'a Nb(Cu,Al)<sub>2</sub> w każdym z badanych stopów oraz pozwoliły na identyfikację innych faz. Analiza otrzymanych dyfraktogramów

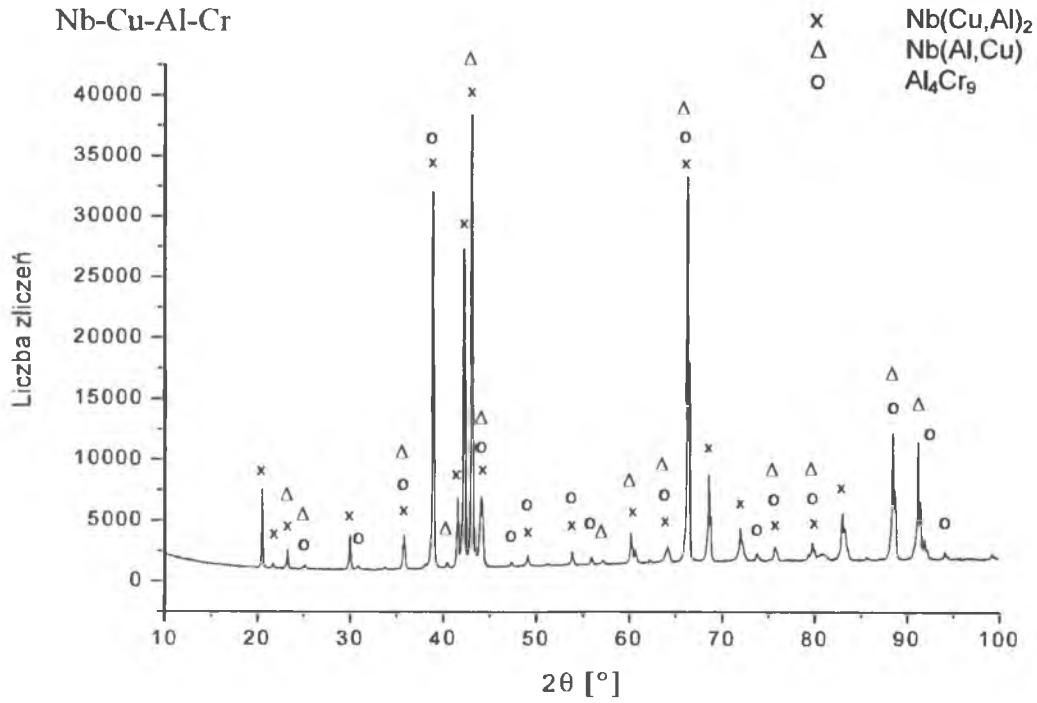
pokazuje, że w stopach czteroskładnikowych zawierających Ni, Co, Cr, Ti lub Zr oprócz spodziewanej fazy Laves’a  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  obecna jest również faza  $\text{Nb}(\text{Al},\text{Cu})$  oraz  $\gamma$  ( $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ) (w przypadku chromu jest to faza  $\text{Al}_9\text{Cr}_4$ ). W syntezowanej fazie czteroskładnikowej zawierającej Ti identyfikowano dodatkowo fazę  $\text{TiAl}$ .

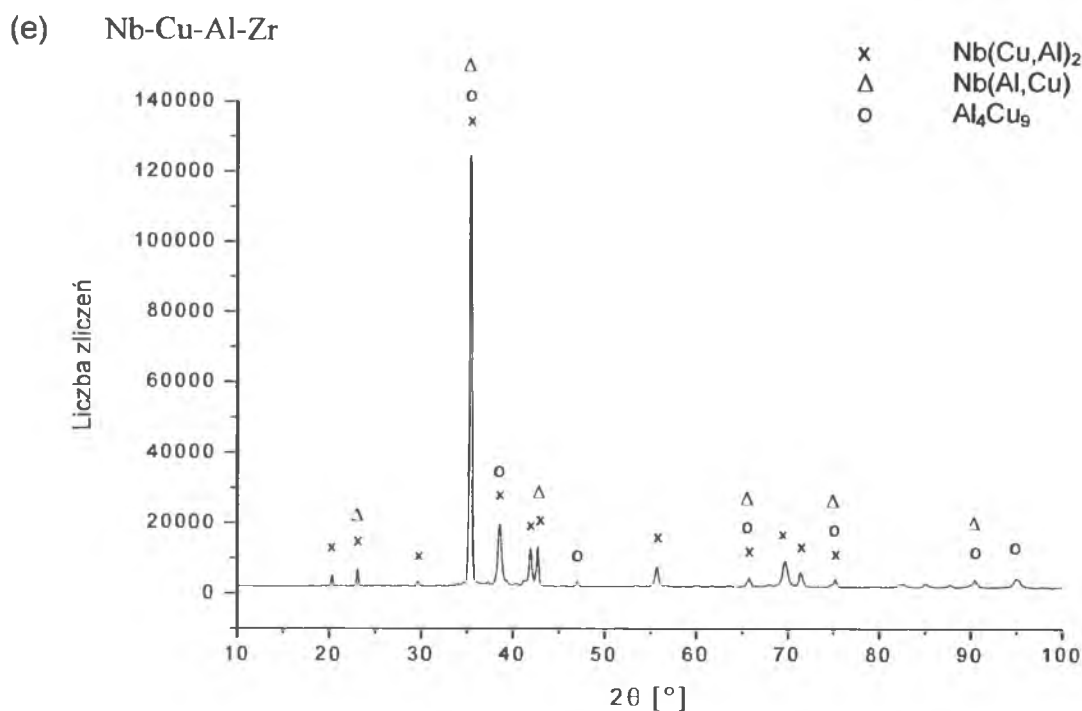
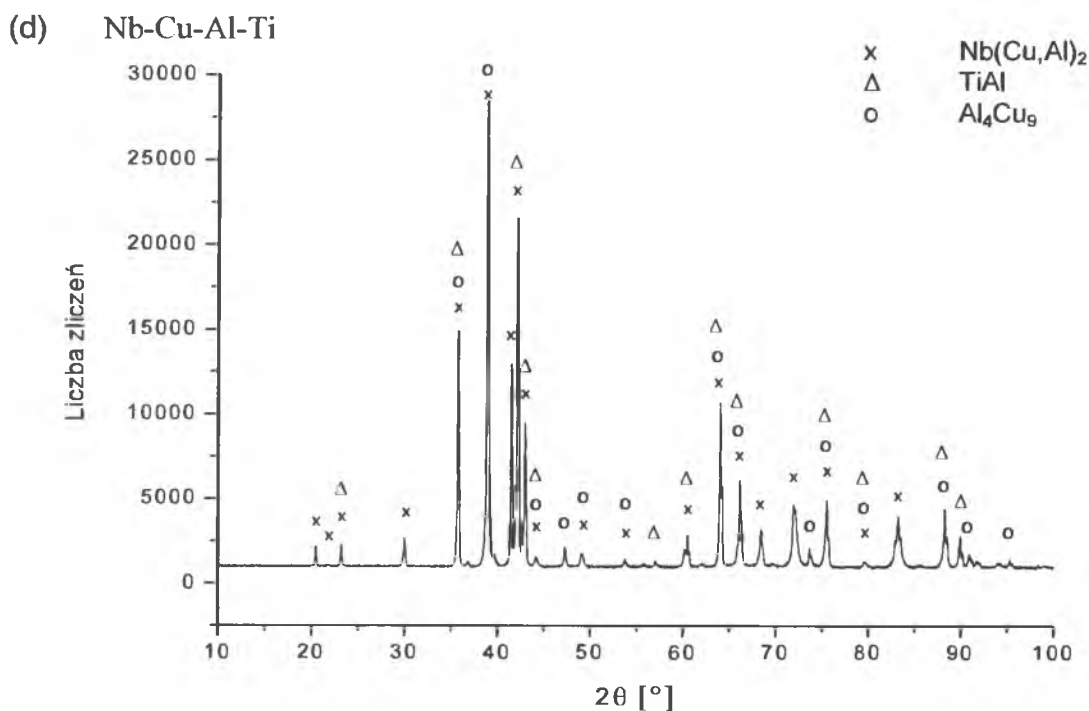


(b) Nb-Cu-Al-Co



(c) Nb-Cu-Al-Cr





Rysunek 5.6. Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane dla syntezowanych faz Laves'a Nb-Cu-Al-X, gdzie X = Ni (a), Co (b), Cr (c), Ti (d) oraz Zr (e)

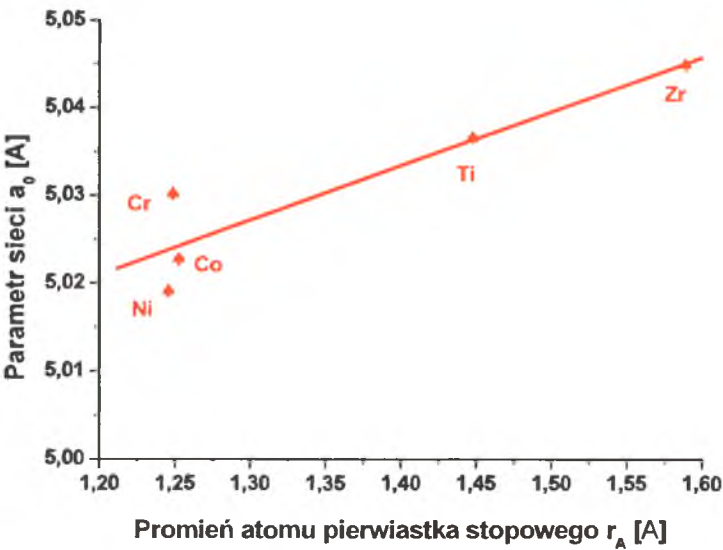
Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane dla badanych faz posłużyły do wyznaczenia parametrów komórek elementarnych oraz ich objętości. Wyznaczone na podstawie dyfraktogramów wartości stałych sieciowych komórek elementarnych oraz ich

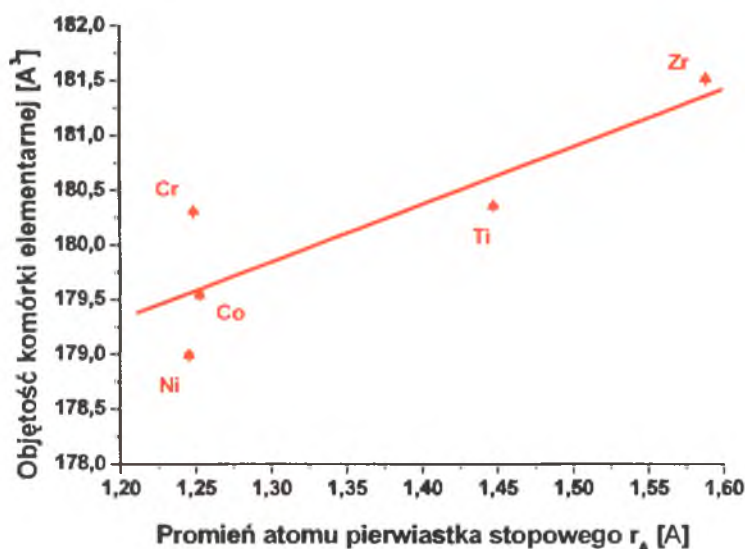
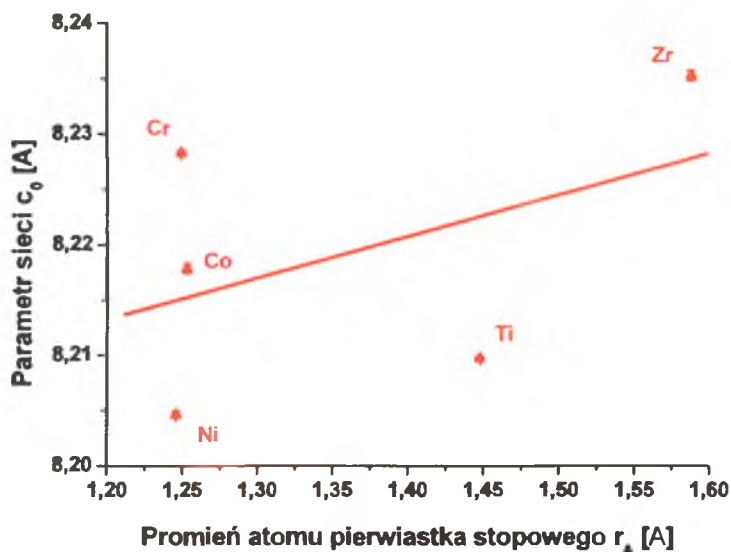
objętości zmieniają się wraz ze zmianą składu chemicznego faz Laves’a czyli ulegają zmianie w zależności od czwartego pierwiastka stopowego, co pokazano w tab. 5.2.

Tabela 5.2. Parametry komórki elementarnej oraz jej objętości dla fazy Laves’a w syntezowanych fazach Nb-Cu-Al-X

Stop	$a_o$ [Å]	$c_o$ [Å]	$v$ [Å <sup>3</sup> ]	Promień atomu czwartego pierwiastka [Å]
Nb-Cu-Al-Ni	5,019	8,205	178,996	1,246
Nb-Cu-Al-Cr	5,030	8,228	180,304	1,249
Nb-Cu-Al-Co	5,023	8,218	179,543	1,253
Nb-Cu-Al-Ti	5,037	8,210	180,351	1,448
Nb-Cu-Al-Zr	5,045	8,235	181,514	1,590

Na rys. 5.7 przedstawiono w formie graficznej otrzymane wartości stałych sieciowych i objętości komórki elementarnej w funkcji zmian wartości promienia atomowego czwartego pierwiastka.





Rysunek 5.7. Wykresy przedstawiające zmianę parametrów sieciowych oraz objętości komórki elementarnej fazy Laves'a  $\text{Nb}(\text{Cu}, \text{Al}, \text{X})_2$ , wyznaczone metodą rentgenowską, w funkcji zmian wielkości promieni atomowych czwartego pierwiastka

Badania elektronograficzne wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego wniosły dodatkowe informacje dotyczące składu fazowego syntezowanych faz, szczególnie faz występujących w postaci bardzo małych wydzielen. Do identyfikacji elektronogramów otrzymanych od faz występujących w syntezowanych fazach Nb-Cu-Al-X wykorzystywano program komputerowy ELDYF [120].

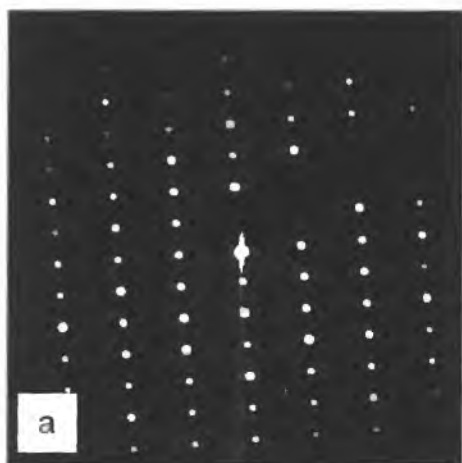


Na rys. 5.8 przedstawiono elektronogramy wykonane dla trzech podstawowych orientacji osi pasa oraz ich symulacje otrzymane dla fazy  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  występującej w stopie trójskładnikowym Nb-Cu-Al.

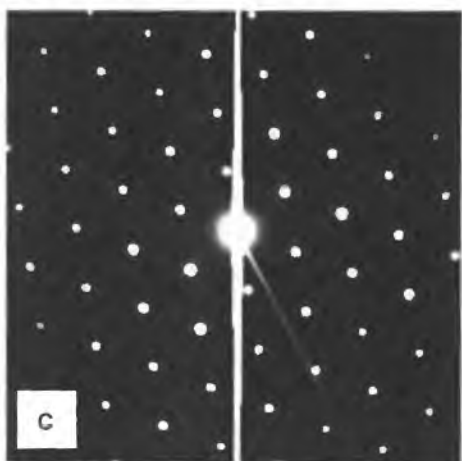
Przeprowadzone badania przy pomocy mikroskopu elektronowego potwierdziły występowanie, obok fazy Laves'a, również innych faz:  $\text{Nb}(\text{CuAl})$  oraz  $\gamma \text{Al}_4\text{Cu}_9$ .

Analiza otrzymanych obrazów dyfrakcyjnych pozwoliła również zidentyfikować w syntezywanym Nb-Cu-Al-Zr fazę -  $\text{Nb}_3(\text{Cu},\text{Al})$ . Jak można zauważyć analiza badanych stopów metodami rentgenowskimi nie pozwoliła na stwierdzenie występowania tej fazy. Wy tłumaczeniem może być fakt, że faza ta stanowi bardzo niewielki udział w strukturze badanego materiału.

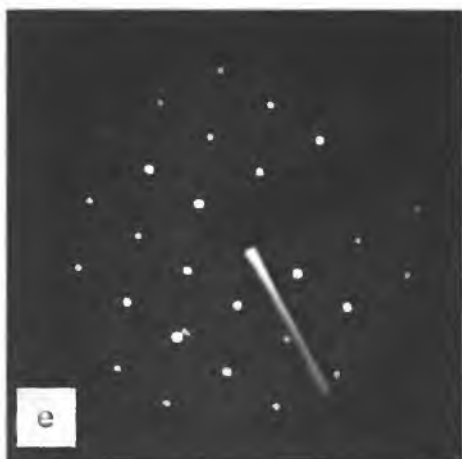
Na rys. 5.9 i 5.10 przedstawiono obrazy mikroskopowe i obrazy dyfrakcyjne odpowiednio dla fazy  $\text{Nb}_3(\text{Cu},\text{Al})$  występującej w Nb-Cu-Al-Zr oraz dla fazy  $\gamma \text{Al}_4\text{Cu}_9$  występującej w Nb-Cu-Al-Co.



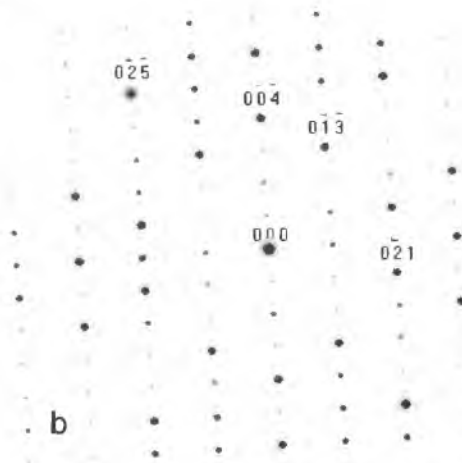
Oś pasa [100]



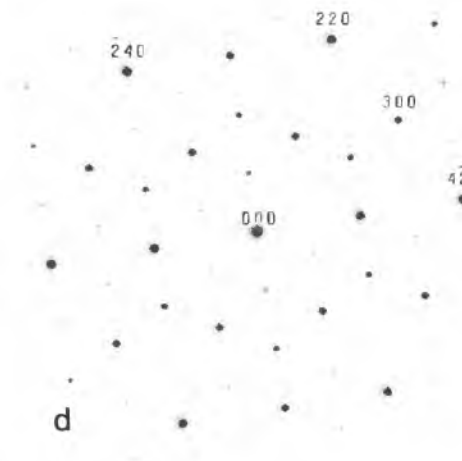
Oś pasa [001]



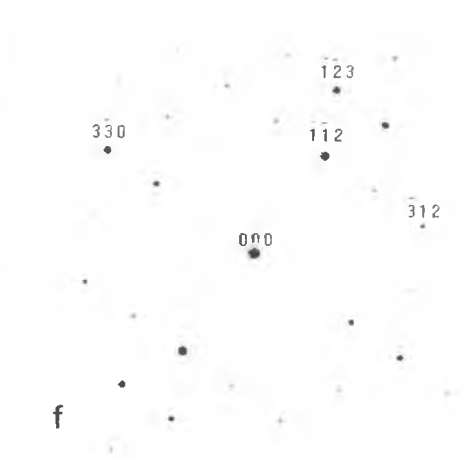
Oś pasa [111]



b

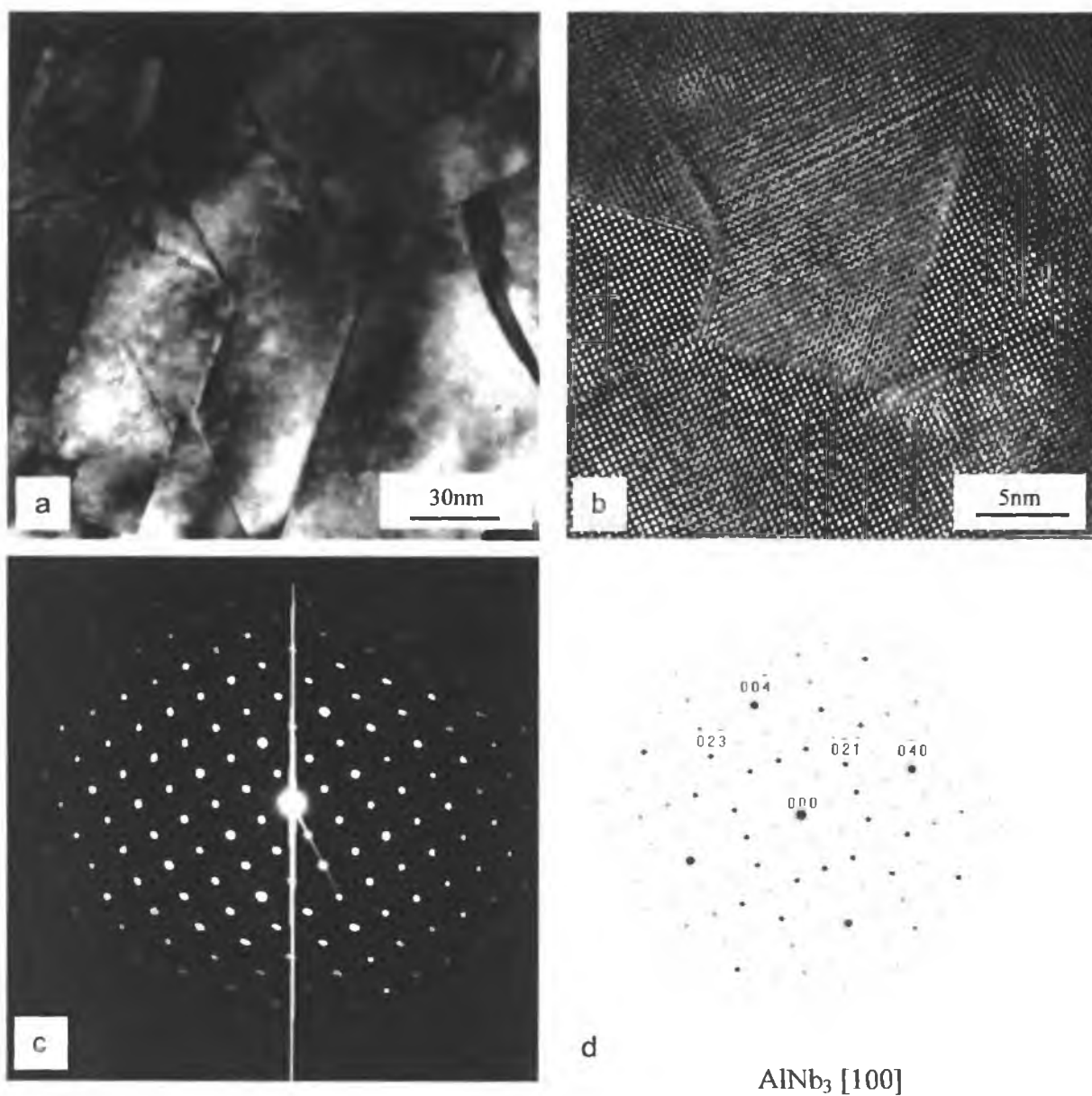


d



f

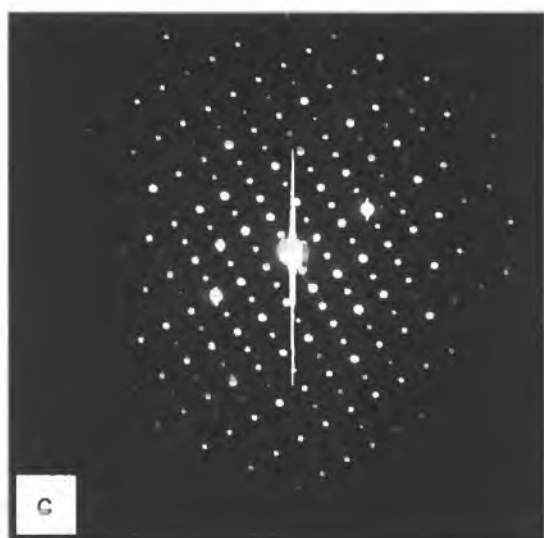
Rysunek 5.8. Obrazy elektronowe dla osi pasów: [100] (a), [001] (c) i [111] (e) otrzymanych od fazy  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  oraz ich diagramy (b, d, f)



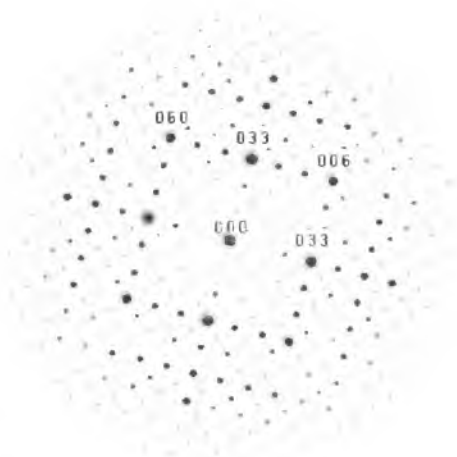
Rysunek 5.9. Obraz mikroskopowy fazy  $\text{Nb}_3(\text{Cu,Al})$  (a) i (b) oraz odpowiadający mu obraz dyfrakcyjny (c) dla kierunku osi pasa [100] w stopie Cu-Al-Nb-Zr oraz diagram elektronogramu (d)



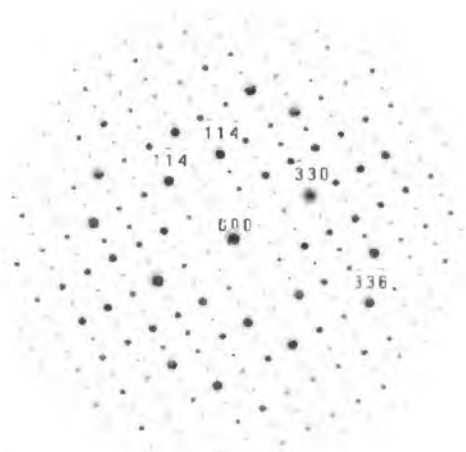
[100]



[110]



b

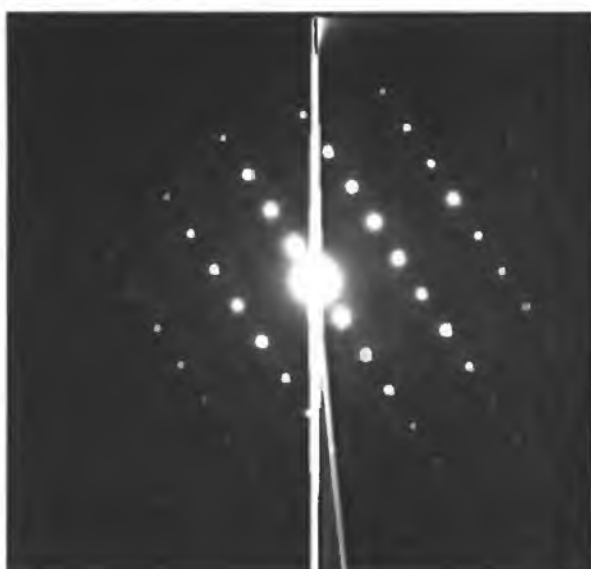
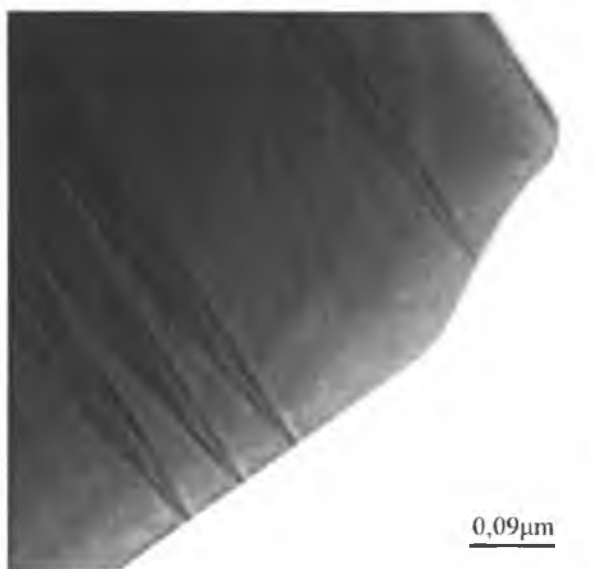
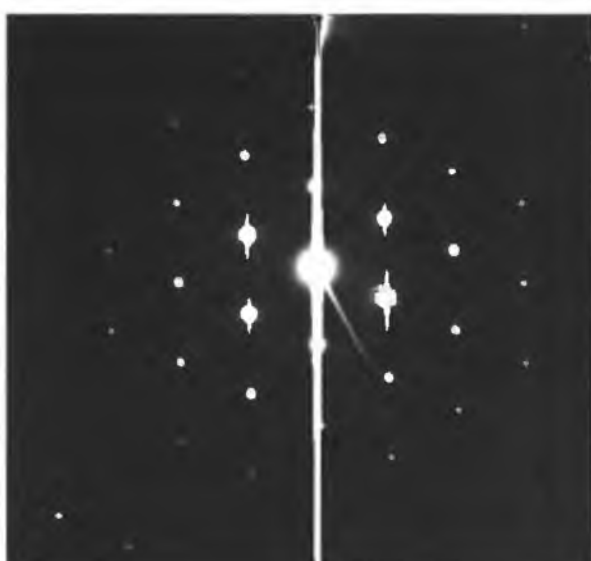
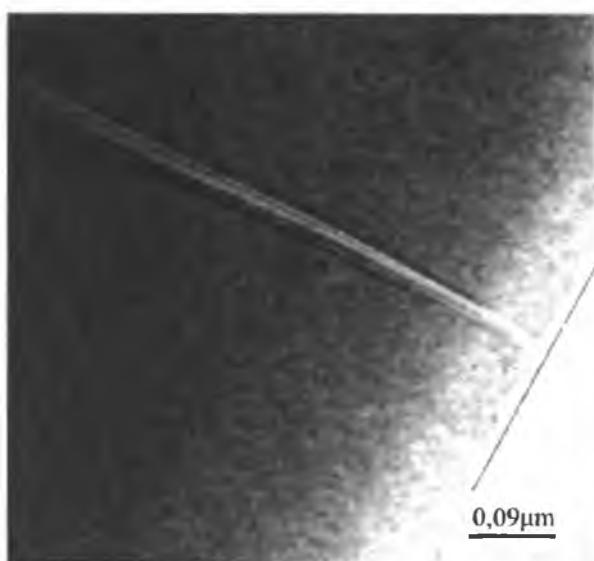
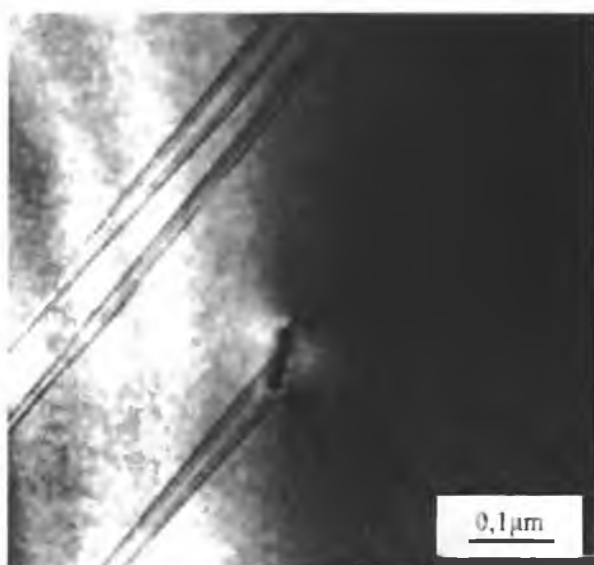


d

Rysunek 5.10. Elektronogramy otrzymane dla kierunków [100] (a) i [110] (c) oraz symulowane diagramy (b) i (d) dla fazy  $\gamma$   $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  w Nb-Cu-Al-Co

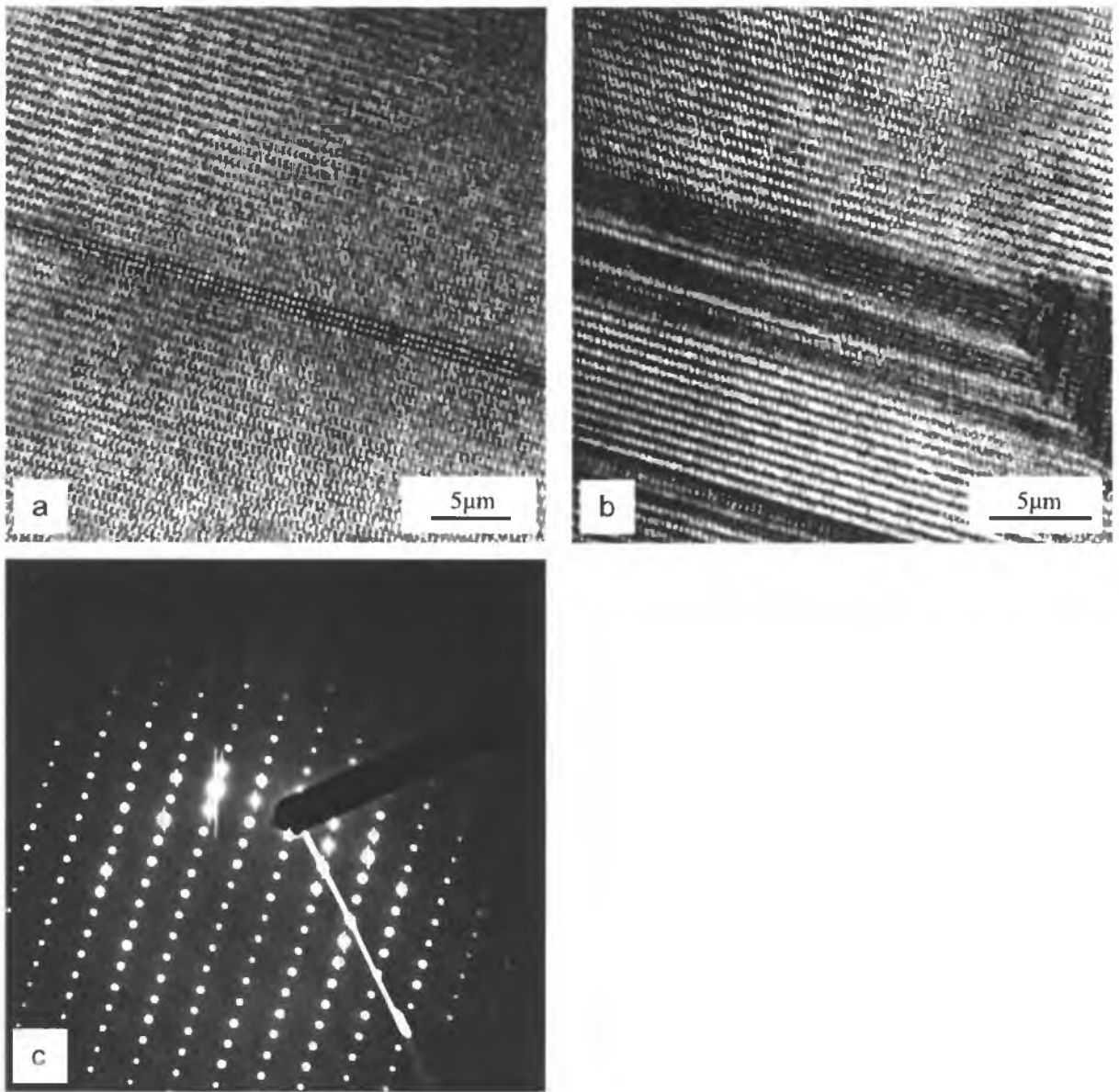
### 5.2.3 Struktura defektowa syntezowanych faz Laves'a

Badania przeprowadzone przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej pozwoliły również na zbadanie struktury defektowej fazy Laves'a występującej w syntezowanych fazach. Badania wykazały w strukturze tej fazy obecność nielicznych błędów ułożenia, mikrobliźniaków oraz pojedynczych dyslokacji. Ilość oraz rozkład tych defektów w poszczególnych ziarnach fazy Laves'a zależy od rodzaju fazy oraz wielkości ziaren.

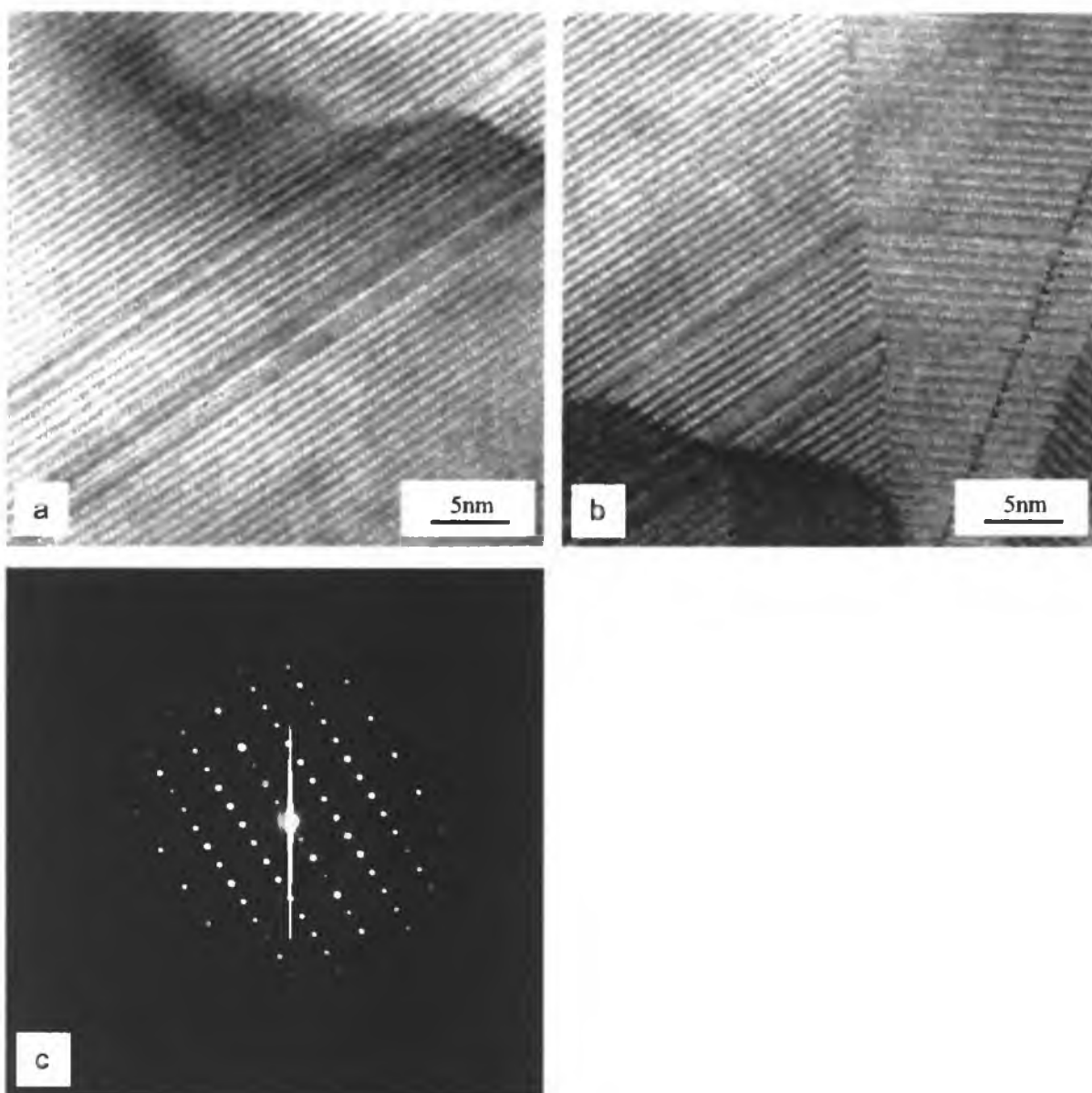


Rysunek 5.11. Defekty sieciowe obecne w fazie Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{Co})_2$  oraz otrzymane z tych obszarów elektronogramy

W fazach typu Cu-Al-Nb-X defekty te występowały sporadycznie (rys. 5.11-13). Brak rozmyć refleksów dyfrakcyjnych na elektronogramach o orientacji [100] potwierdza wyniki obserwacji mikroskopowych świadczących o niskiej gęstości defektów płaszczyznowych w syntezowanych fazach Laves'a (rys. 5.12c oraz rys. 5.13c).



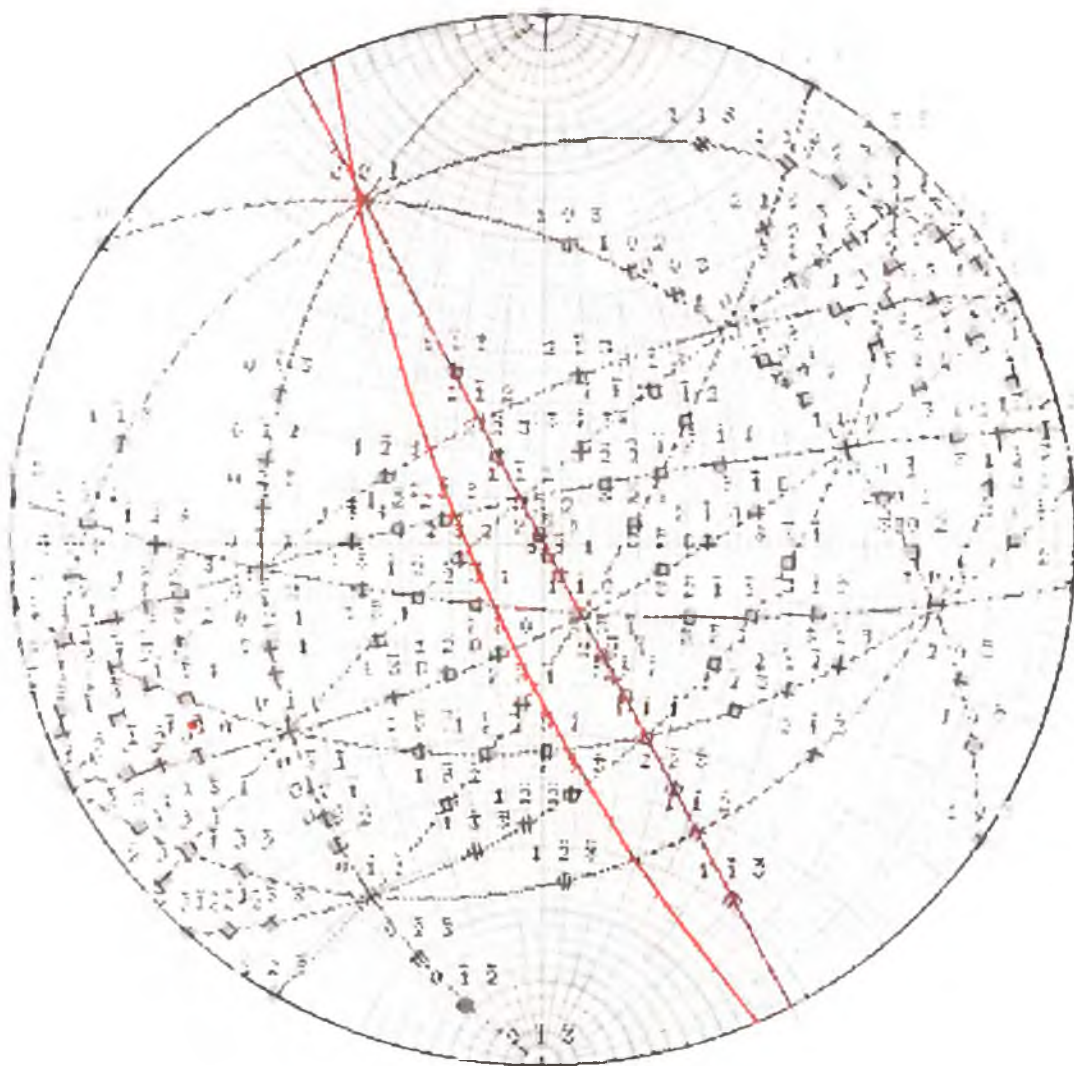
Rysunek 5.12. Obrazy wysokorozdzielcze (a) i (b) defektów sieciowych obecnych w fazie Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{Zr})_2$  oraz elektronogram o orientacji osi pasa [100] (c) otrzymany z obszaru (a)



Rysunek 5.13. Obrazy wysokorozdzielcze (a) i (b) defektów sieciowych obecnych w fazie Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{Ti})_2$  oraz elektronogram o orientacji osi pasa  $[100]$  (c) otrzymany z obszaru (a)

Występujące w fazie Laves'a defekty płaszczyznowe badano metodą analizy śladów. Przykładowe wyniki tak przeprowadzonej analizy dla stopu Nb-Cu-Al-Co (rys. 5.14) potwierdziły, że defekty płaszczyznowe obecne w badanych stopach leżą w płaszczyźnie (001).





Rysunek 5.14. Wyniki analizy śladów przeprowadzonej dla błędów ułożenia występujących w Nb-Cu-Al-Co

#### 5.2.4 Analiza struktury krystalicznej metodą krystalografii elektronowej

Szczegółowa analiza struktury krystalicznej faz Laves'a została przeprowadzona z wykorzystaniem metody krystalografii elektronowej, przy użyciu programu CRISP [118], na cząstkach w stopach typu Cu-Al-Nb-X, jak również w syntezowanych fazach  $\text{Nb}(\text{Cu}, \text{Al}, \text{X})_2$ , gdzie  $\text{X} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ti}$  i  $\text{Zr}$ . Metodę krystalografii elektronowej zastosowano w tej pracy do analizy struktury krystalicznej fazy Laves'a ze względu na fakt, że do analizy strukturalnej przy pomocy tej metody mogą posłużyć obiekty o bardzo małych wymiarach, porównywalnych z wymiarami najmniejszych cząstek tej fazy w stopach Cu-Al-Nb wykazującymi pamięć kształtu.



#### **5.2.4.1      Procedura analizy struktury krystalicznej faz metodą krystalografii elektronowej**

Wstępna identyfikacja faz została przeprowadzona poprzez analizę uzyskanych obrazów dyfrakcyjnych oraz analizę składu chemicznego z wykorzystaniem EDS. Natomiast, wyznaczanie struktury fazy Laves'a, występującej w badanych stopach, przeprowadzono za pomocą programu CRISP, który działa w oparciu o metodę krystalografii elektronowej opartej na wysokorozdzielczych obrazach elektronowych. Obrazy wysokorozdzielcze zostały uzyskane przy różnych orientacjach oraz różnych wartościach defokusacji przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEM 3010 i napięciu przyspieszającym 300kV. Do analizy wybrano jednak jedynie obrazy wysokorozdzielcze otrzymane dla kierunku [100]. Powodem tego jest brak możliwości określenia komórki elementarnej w przypadku obrazów otrzymanych dla orientacji innych niż [100]. W przypadku tych orientacji w rzucie komórki obecny jest również trzeci wymiar, który powoduje niejednoznaczności przy wyborze właściwej komórki elementarnej oraz określaniu położenia atomów.

Metoda krystalografii elektronowej, z wykorzystaniem programu CRISP, daje możliwość wyznaczenia dwuwymiarowej symetrii obrazów wysokorozdzielczych HREM, parametrów sieci krystalicznej, wyznaczenie map rozkładu potencjału z obrazów wysokorozdzielczych oraz dwuwymiarowej projekcji atomów w komórce, co pozwala na wyznaczenie ich współrzędnych. Zaawansowane techniki przetwarzania obrazów wysokorozdzielczych za pomocą transformaty Fourier'a pozwalają na korekcję takich efektów jak funkcja transferu kontrastu (CTF), poziomu defokusacji i astygmatyzmu. Dostępne funkcje obejmują również uśrednianie symetrii krystalograficznej.

Na przykładzie analizy obrazu wysokorozdzielczego, otrzymanego dla fazy Laves'a  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  występującej w stopie trójskładnikowym, przy defokusacji -32nm przedstawiono procedurę prowadzącą w efekcie do wyznaczenia położenia atomów w komórce elementarnej. Procedura ta pokazuje, jakie operacje należy wykonać, aby móc wyznaczyć stałe sieciowe oraz współrzędne atomów w komórce elementarnej.

#### **5.2.4.2 Otrzymywanie obrazów wysokorozdzielczych**

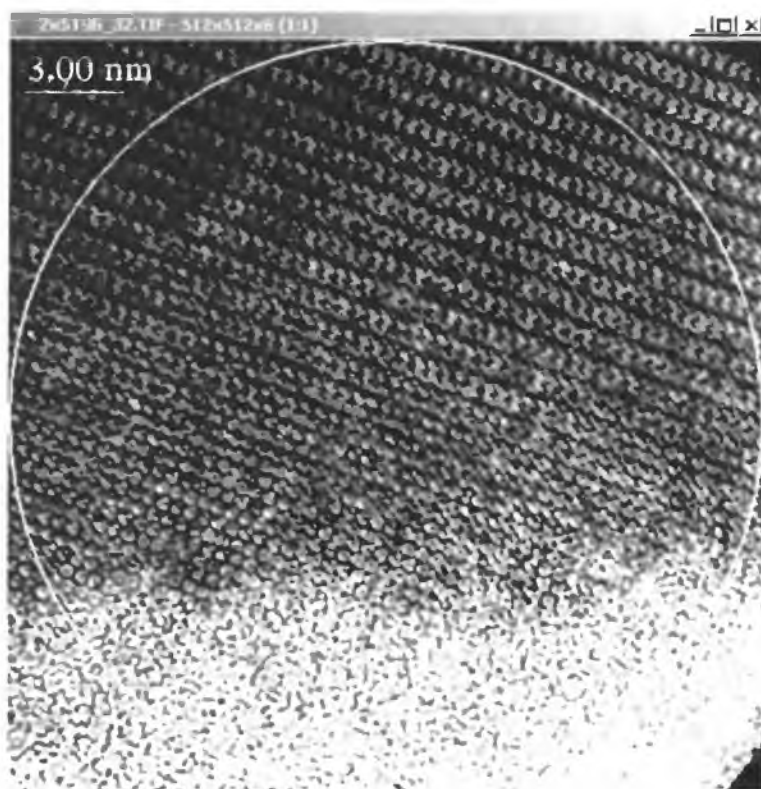
Zanim otrzymane obrazy wysokorozdzielcze zostaną poddane analizie za pomocą programu CRISP, muszą zostać w odpowiedni sposób otrzymane i zapisane:

- należy użyć możliwie najcieńszej części kryształu, aby uniknąć wielokrotnego rozpraszania oraz efektów nieliniowych. Jeżeli na brzegu folii znajduje się obszar amorficzny to obraz powinien go również zawierać. Obecność obszaru amorficznego pozwala na wyznaczenie funkcji transferu kontrastu,
- chociaż możliwe jest określenie struktury za pomocą jedynie jednego obrazu to wskazane jest otrzymanie obrazów przy różnych wartościach defokusacji. Funkcje transferu kontrastu będą wówczas wyznaczane z większą dokładnością poprzez porównanie serii obrazów. Zatem struktura może być wyznaczona dokładniej i z większą pewnością.

Po zapisaniu w formie elektronicznej otrzymanych obrazów wysokorozdzielczych można przystąpić do procedury ich analizy za pomocą programu CRISP.

#### **5.2.4.3 Wybór obszaru badań i obliczenie transformaty Fourier'a**

Do badań zwykle wybiera się obszar pochodzący z najcieńszego miejsca folii. Jeżeli na obrazie widoczny jest obszar amorficzny (rys. 5.15) to również i ten obszar powinien znajdować się w obszarze badanym. Wybrany do badań obszar może mieć dowolny kształt, niemniej zawsze, kiedy jest to możliwe obszar ten powinien mieć kształt kołisty, ponieważ taki kształt minimalizuje smugi na obrazie transformaty Fourier'a. Do obliczenia transformaty Fourier'a można wybrać obszar kołisty o wielkości 128x128, 256x256, 512x512 lub 1024x1024 pikseli.



Rysunek 5.15. Obszar wybrany do transformaty Fourier'a z obrazu wysokorozdzielczego otrzymanego dla fazy Laves'a  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  stopu trójskładnikowego. Defokusacja: -32nm

Obszar wybrany do obliczenia transformaty Fourier'a powinien być możliwie największy (powinien zawierać, co najmniej 10 komórek elementarnych w każdym kierunku). Jeżeli zaznaczony obszar będzie zawierał za małą liczbę komórek elementarnych to każda plamka dyfrakcyjna rozszerzy się na zbyt dużą liczbę pikseli, co spowoduje, że zarysy ostrej plamki nachodzić będą na plamki słabe zakłócając zarówno amplitudę jak i fazę słabego refleksu. Transformatę Fourier'a obliczoną z wybranego obszaru obrazu wysokorozdzielczego przedstawiono na rys. 5.16.



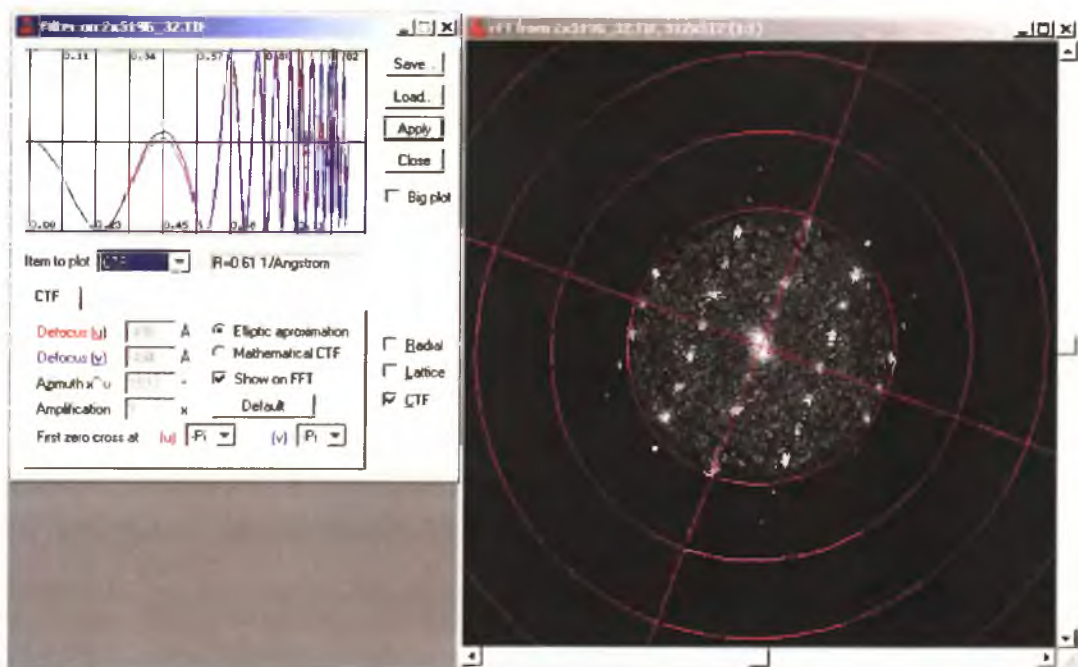
Rysunek 5.16. Transformata Fourier'a obliczona z obrazu wysokorozdzielczego (rys. 5.15)

#### 5.2.4.4 Wyznaczanie i korekta funkcji transferu kontrastu

Program CRISP oferuje trzy metody filtrowania:

- filtr radialny (Radial) – zmienia amplitudy  $A$  i fazy  $\Phi^1$  składowych fourierowskich, takich wartości, które zależą od promienia przestrzeni odwrotnej,
- filtr sieciowy (Lattice) – zmienia amplitudy  $A$  i fazy  $\Phi$  składowych fourierowskich przez usunięcie lub zatrzymanie informacji o określonych pozycjach w transformacie Fourier'a,
- filtr funkcji transferu kontrastu (CTF) – używany do niwelowania efektów funkcji transferu kontrastu na obrazach wysokorozdzielczych.

<sup>1</sup> Aby uniknąć niejednoznaczności w rozważaniach przedstawionych w pracy wprowadzono rozróżnienie dwóch znaczeń słowa faza: a – w sensie faza krystaliczna, np. faza Laves'a, b – w sensie faza charakteryzująca ruch falowy, która w pracy jest opisywana jako  $\Phi$ .



Rysunek 5.17. Filtr CTF zastosowany na obrazie transformaty Fourier (z rys. 5.16) .w celu usunięcia astygmatyzmu

**Information on <2x5196 32.TIF>**

<b>Microscope parameters</b>		<b>Image magnification</b>	
JEOL 3010UHR		500000 x	
Acc Voltage	300 (kV)		
Sph. Aberr.	0.6 (mm)	<b>Digitization</b>	
Defocus (u)	397 (Å)	Along X 46.0087 (pix/mm)	
Defocus (v)	397 (Å)	<b>Scale</b>	
Azimuth (x,u)	0 (°)	Along X 0.4347 (Å/pixel)	
Def. Spread	0 (Å)	<b>Aspect Ratio</b>	
Convergence	0 (°)	Aspect X/Y 1 (x)	
<b>Specimen parameters</b>		<b>Correct</b>	
Beam tilt	0 (°)	<input type="checkbox"/> Diffraction pattern	
Specimen tilt	0 (°)	<b>Update</b> <b>Close</b>	
Thickness	1 (Å)		

Rysunek 5.18. Okno *Information* programu CRISP, gdzie podaje się parametry mikroskopu oraz skalę

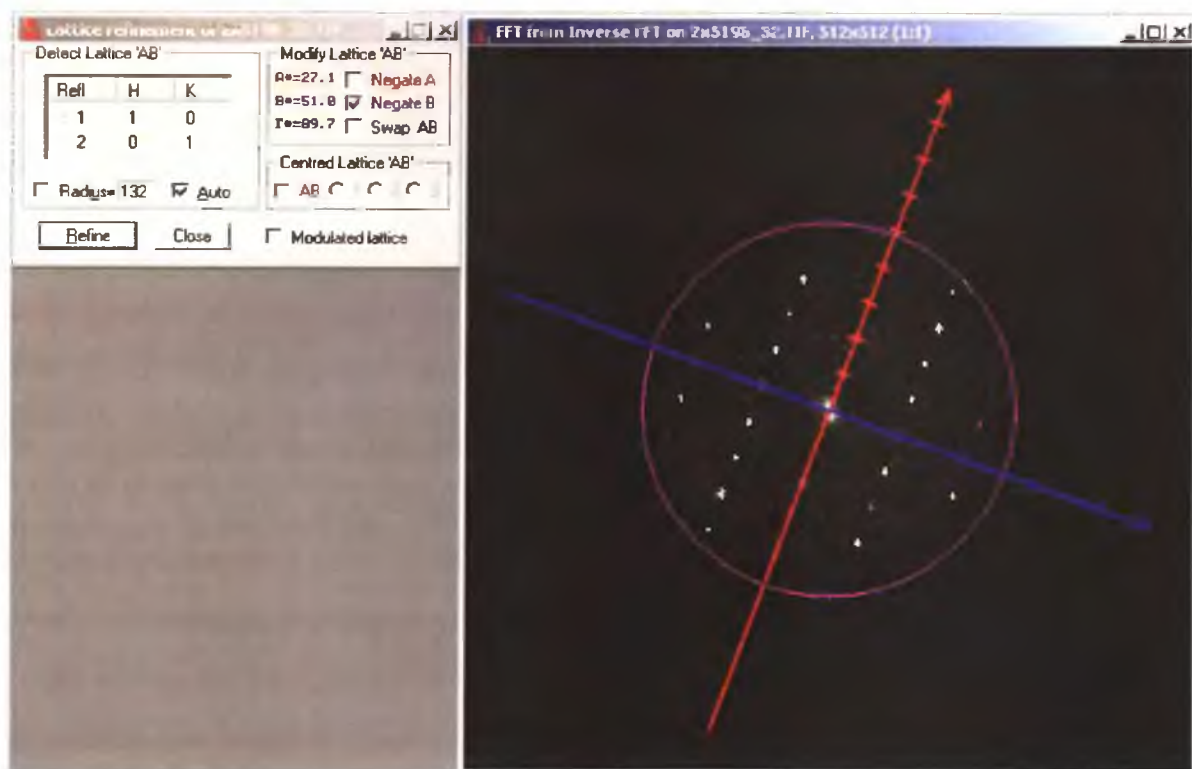
Do programu CRISP został włączony algorytm pozwalający na filtrowanie funkcji transferu kontrastu CTF (rys. 5.17) przez co możliwe jest usunięciu wielu efektów z nią

związanych tj. astygmatyzmu. Zanim jednak będzie można poprawić funkcję transferu kontrastu należy obliczyć CTF z obrazu transformaty Fourier'a.

Pierwsze przecięcie funkcji transferu kontrastu wyznaczone jest z ustawienia elips. Fazy są poddawane korekcji na podstawie pozycji elips. Jeżeli znane są parametry mikroskopu oraz skala (informacje podane w oknie Information – rys. 5.18) wówczas możliwe jest uzyskanie wartości defokusacji wzdłuż każdego kierunku, dla którego jest obliczana transformata Fourier'a. Funkcja transferu kontrastu jest poprawiana przez pomnożenie każdego piksela na transformacie Fourier'a przez odwróconą funkcję transferu kontrastu ( $1/(T(u))$ ) w danym punkcie. Pierwsze przecięcie z osią nazwane jest defokusacją Scherzer'a. Jest to wartość defokusacji, przy której zarówno amplitudy jak i fazy związane z elementami strukturalnymi są przenoszone na obraz mikroskopowy w sposób optymalny.

#### **5.2.4.5 Otrzymanie parametrów sieci krystalicznej**

Po usunięciu efektu funkcji transferu kontrastu wyznaczone są informacje o strukturze kryształu - amplitudy oraz fazy. Przed wykonaniem tej operacji obliczana jest sieć krystaliczna zgodnie z procedurami przedstawionymi w części opisowej programu CRISP. W większości przypadków, kiedy plamki widoczne na obrazie transformaty Fourier'a są ostre program CRISP automatycznie określa sieć kryształu. Program znajduje wszystkie piki na transformacie Fourier'a i buduje sieć prymitywną wyznaczając jednocześnie długości i kierunki dwóch podstawowych wektorów sieci  $A^*$ ,  $B^*$  oraz kąt pomiędzy wektorami  $\Gamma^*$  (rys., 5.19). Jeżeli nie jest możliwe automatyczne wyznaczenie przez program sieci kryształu lub otrzymana w ten sposób sieć kryształu nie spełnia naszych oczekiwań wówczas można to przeprowadzić poprzez zaznaczenie i wskaźnikowanie odpowiednich plamek na obrazie transformaty Fourier'a. Po tej operacji zarówno fazy jak i amplitudy obliczane są ze ściśle określonych pozycji plamek dyfrakcyjnych, co pozwala na obliczenie i narzucenie najbardziej odpowiedniej dla danej struktury symetrii.



Rysunek 5.19. Wskaźnikowanie plamek dyfrakcyjnych na obrazie transformaty Fourier'a oraz wyznaczenie parametrów wektorów podstawowych sieci prymitywnej  $A^* = 27,0$ ,  $B^* = 51,0$ ,  $\Gamma^* = 90,4$

#### 5.2.4.6 Obliczanie i narzucanie symetrii

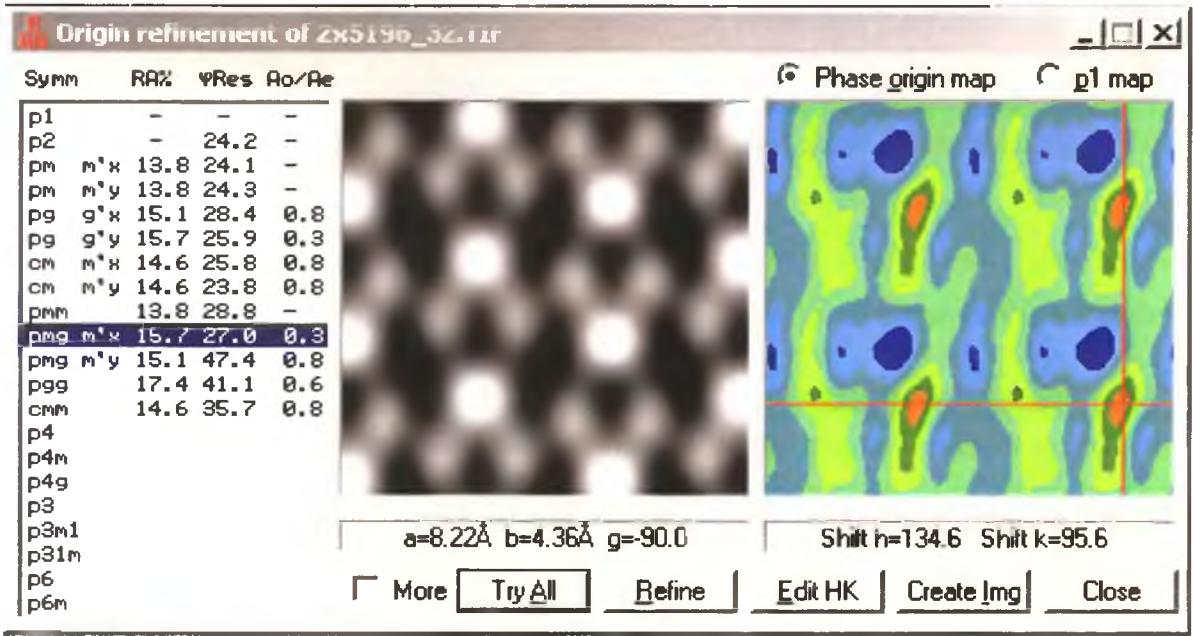
Symetria kryształu może zostać wyznaczona z obrazu przy użyciu wcześniej wyznaczonych wektorów sieci i faz. Program CRISP sprawdza wszystkie dwuwymiarowe symetrie, które są zgodne z wyznaczonymi wektorami sieci. Dla każdej symetrii zostaje znaleziony punkt początkowy symetrii odpowiadający najniższej wartości błędu fazowego przemieszczenia refleksów ( $\phi_{Re_s}$ ). Dla wyznaczonego początku symetrii ( $\phi_{Re_s}$ ) obliczana jest również wartość ( $R_{Sym}$ ) dla amplitud.

Kiedy symetria zostanie wyznaczona, amplitudy i fazy fali ugiętej wiązki przyjmują wartości zgodnie z wybraną symetrią. Faza  $\phi_{sym}(hk)$  zostaje ustalona według procedur opisanych w części opisowej, natomiast amplitudę  $|F_{sym}(hk)|$  można wyznaczyć na jeden z dwóch sposobów:

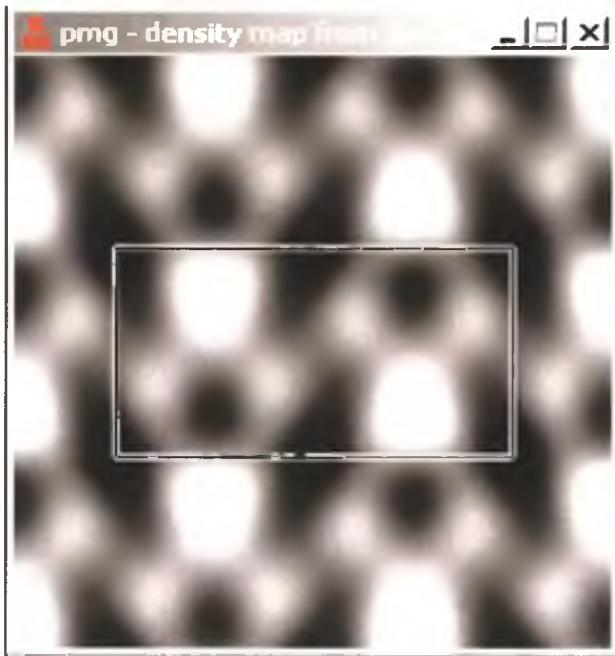
- jeśli na obraz ma wpływ głównie CTF lub pochylenie kryształu wówczas amplituda  $|F_{sym}(hk)|$  jest równa maksimum amplitud refleksów powiązanych symetrią. Dzieje się tak dlatego, że zarówno funkcja transferu kontrastu jak i pochylenie kryształu mogą jedynie osłabiać amplitudy a nigdy wzmacniać,
- w pozostałych przypadkach amplituda  $|F_{sym}(hk)|$  jest równa średniej amplitudzie refleksów powiązanych symetrią.

Ostatecznie obraz jest rekonstruowany poprzez obliczenie odwrotnej transformaty Fourier'a dla każdej sprawdzanej symetrii oraz tworzone są odpowiadające im mapy rozkładu potencjału (rys. 5.20). Na rysunku, z lewej strony widać listę 17 grup płaskich wraz z zaznaczoną narzuconą grupą symetrii ( $pmg\ m \perp x$ ). W środkowej części widać zrekonstruowaną mapę gęstości rozkładu potencjału z narzuconą symetrią  $pmg\ m \perp x$ . Natomiast po prawej stronie rysunku widać obraz mapy dodatkowej w stopie fazy szczątkowej. W celu lepszego odwzorowania obszarów fazy szczątkowej w komórce elementarnej o takich samych wartościach mapa ta jest przedstawiona w kolorze. Kolor czerwony odwzorowuje obszary, gdzie faza szczątkowa ma największą wartość przechodząc do wartości mniejszych kolejno poprzez zaznaczenie kolorem żółtym, zielonym i niebieskim. W dolnej części rysunku mamy informacje na temat parametrów komórki elementarnej:  $a = 8,22\ \text{\AA}$  oraz  $b = 4,36\ \text{\AA}$ . Wyznaczony kąt  $\gamma$  wynosi  $\gamma = 90^\circ$ . Kiedy znana jest już symetria, otrzymujemy obraz mapy gęstości rozkładu potencjału z narzuconą symetrią dla danej grupy płaskiej – dla analizowanego obrazu jest to symetria  $pmg\ m \perp x$  (rys. 5.21).





Rysunek 5.20. Symetria  $pmg\ m \perp x$  wyznaczona dla fazy Laves’a  $Nb(Cu,Al)_2$  na podstawie wysokorozdzielczego obrazu mikroskopowego o defokusacji -32nm (rys. 5.15)



Rysunek 5.21. Mapa gęstości rozkładu potencjału dla symetrii  $pmg\ m \perp x$  wraz z zaznaczoną komórką elementarną

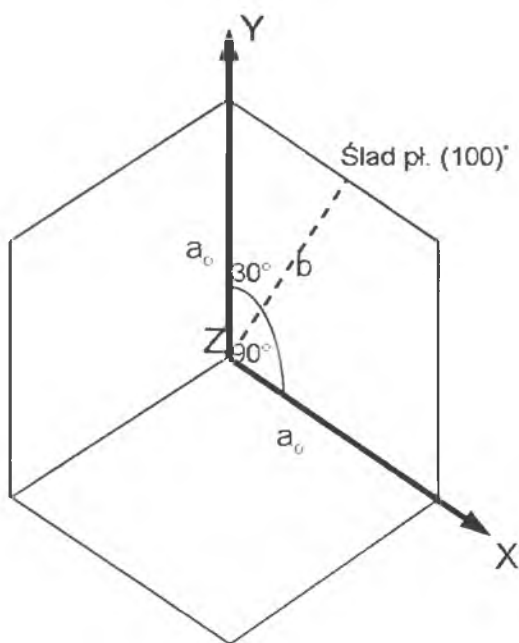
#### 5.2.4.7 Wyznaczanie rzeczywistych wartości parametrów sieciowych

Z uwagi na sposób wybrania przez program CRISP dwuwymiarowej prymitywnej komórki elementarnej wyznaczone stałe sieci  $a$  oraz  $b$  nie odpowiadają rzeczywistym parametrom sieci heksagonalnej, z jaką mamy do czynienia w przypadku fazy Laves'a  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  o strukturze typu C-14 -  $a_0$  i  $c_0$ . Wyznaczona przez program CRISP stała  $a$  odpowiada stałej sieci  $c_0$  i wynosi  $c_0 = 8,22 \text{ \AA}$ . Natomiast wyznaczona wartość stałej sieci  $b = 4,36 \text{ \AA}$  odpowiada stałej  $a_0$  w układzie heksagonalnym, ale nie w sposób bezpośredni.

Z uwagi na fakt, że w układzie heksagonalnym w kierunku  $[100]$  obserwujemy rzut wektora  $c_0$  na płaszczyznę prostopadłą do osi  $x$  (rys. 5.22) to wyznaczony parametr  $b$  i rzeczywisty parametr sieci  $c_0$  powiązane są ze sobą następującą zależnością:

$b = c_0 \cos(30^\circ)$ . Zatem długość wektora  $c_0$  jest równa:  $c_0 = \frac{b}{\cos(30^\circ)}$  i równa się

$$a_0 = \frac{4,36}{\cos(30^\circ)} = 5,034 \text{ \AA}.$$

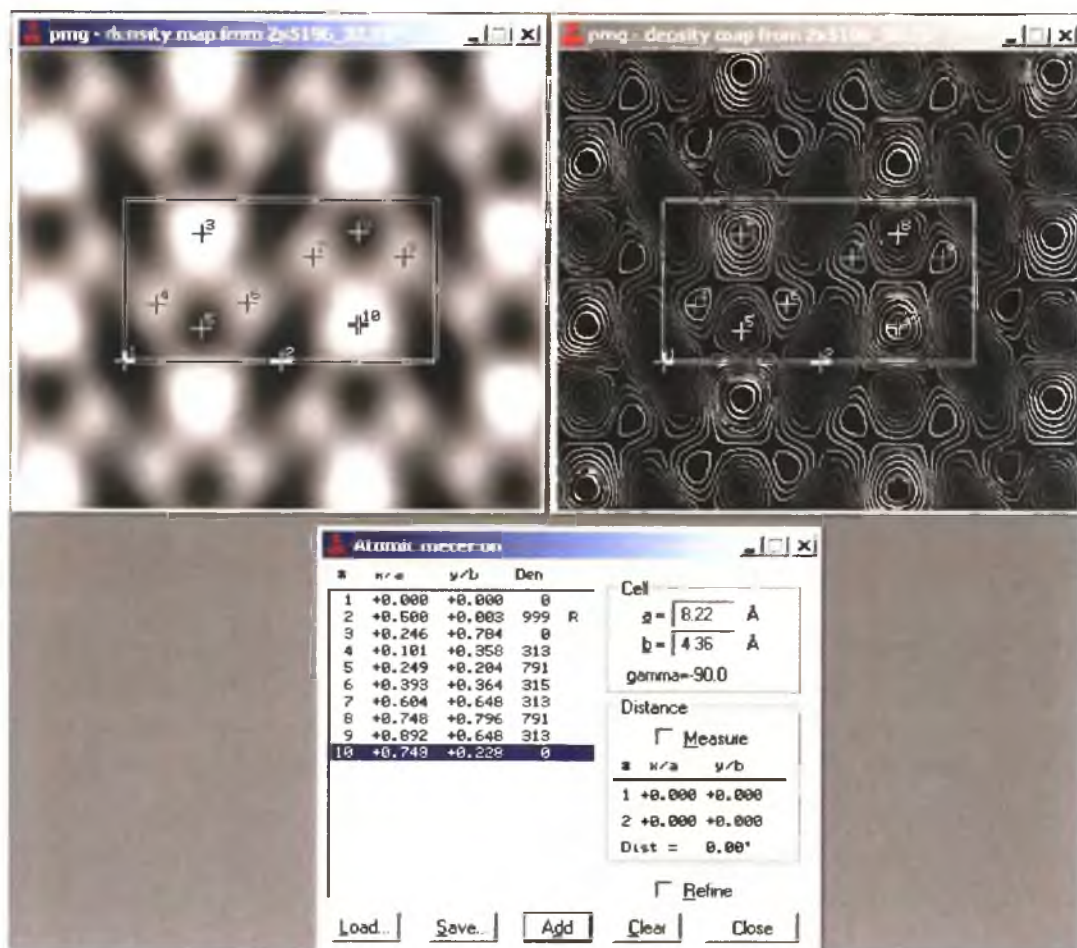


Rysunek 5.22. Rzut wektora sieci  $b$  w układzie heksagonalnym na płaszczyznę  $(100)$

Rzeczywiste wyznaczone parametry sieci to:  $a_0 = 5,034 \text{ \AA}$  oraz  $c_0 = 8,22 \text{ \AA}$ .

#### 5.2.4.8 Wyznaczanie położenia atomów

Jeżeli wszystkie możliwe zniekształcenia zostały już poprawione, otrzymane z każdego refleksu amplitudy i fazy powinny być dobrym przybliżeniem amplitud i faz właściwego czynnika strukturalnego. Zatem odwrotna transformata Fourier'a powinna być odwzorowaniem rzutu potencjału kryształu, a piki widoczne na mapie rozkładu potencjału powinny odpowiadać rzutowi atomów w komórce elementarnej. Położenie pików oraz ich natężenie wyznaczane są za pomocą narzędzia nazwanego Atomic Meter (rys. 5.23).



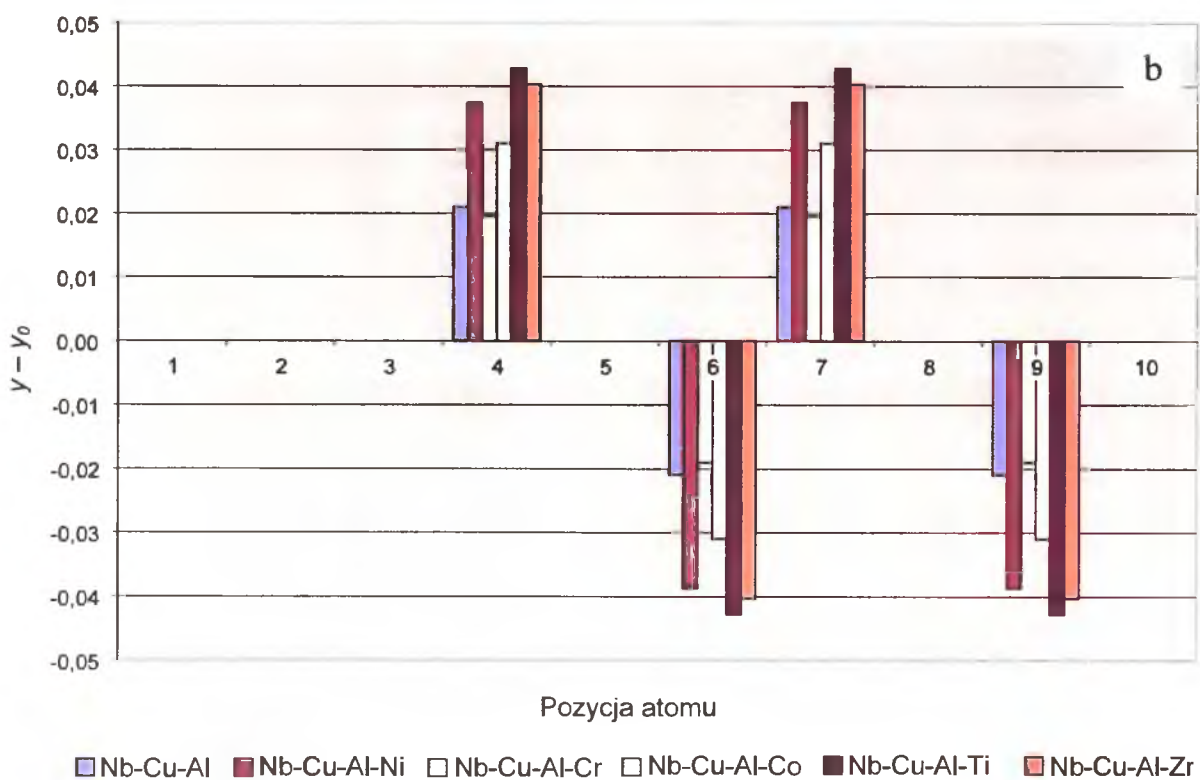
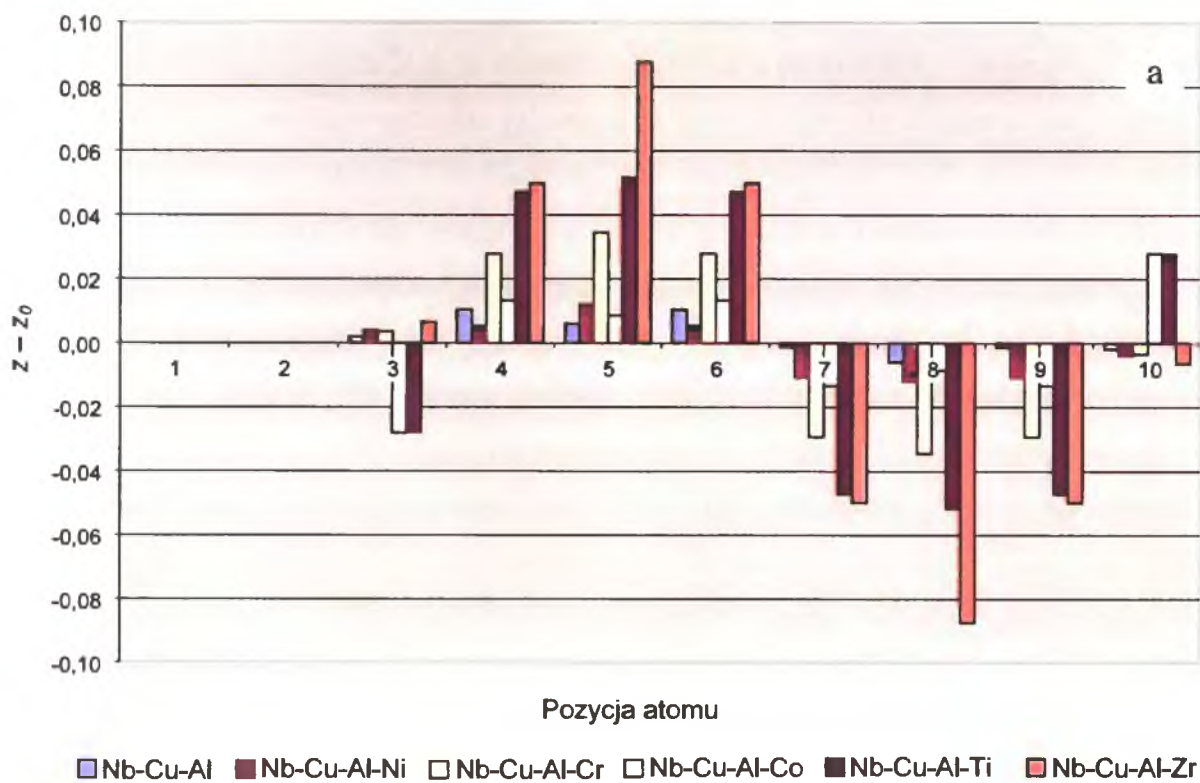
Rysunek 5.23. Wyznaczone pozycje atomów oraz ich współrzędne

Przedstawiona powyżej procedura pozwoliła na wyznaczenie pozycji atomów w komórce elementarnej dla fazy Laves'a Nb(Cu,Al)<sub>2</sub> stopu trójskładnikowego z obrazu wysokorozdzielczego otrzymanego dla kierunku [100] o defokusacji -32nm (rys. 5.23). Analogiczne postępowanie zostało przeprowadzone dla obrazów wysokorozdzielczych otrzymanych dla innych wartości defokusacji jak również dla obrazów otrzymanych dla

fazy Laves’a  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  obecnej we wszystkich badanych stopach czteroskładnikowych (tab. 5.3). Podane w tab. 5.3 wartości pozycji atomów porównano następnie do wartości pozycji atomów w fazie Laves’a  $\text{MgZn}_2$ , która posiada taką samą strukturę atomową co faza Laves’a  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$ . Wyniki występujących różnic przedstawiono graficznie na rys. 5.24.

Tabela 5.3. Współrzędne z i y pozycji atomów, wyznaczonych z obrazów wysokorozdzielczych za pomocą programu CRISP, dla syntezowanej fazy Laves’a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$

Pozycja atomu	Rodzaj fazy											
	Nb-Cu-Al		Nb-Cu-Al-Ni		Nb-Cu-Al-Cr		Nb-Cu-Al-Co		Nb-Cu-Al-Ti		Nb-Cu-Al-Zr	
	z	y	z	y	z	y	z	y	z	y	z	y
1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,500	0,000	0,500	0,000	0,500	0,000	0,500	0,000	0,500	0,000	0,500	0,000
3	0,250	0,172	0,250	0,174	0,250	0,174	0,250	0,142	0,250	0,177	0,250	0,142
4	0,084	0,677	0,100	0,672	0,083	0,695	0,094	0,680	0,103	0,717	0,106	0,714
5	0,250	0,666	0,250	0,672	0,250	0,695	0,250	0,669	0,250	0,748	0,250	0,712
6	0,416	0,677	0,398	0,672	0,418	0,695	0,406	0,680	0,397	0,717	0,394	0,714
7	0,584	0,332	0,600	0,323	0,583	0,304	0,594	0,320	0,603	0,284	0,606	0,286
8	0,750	0,334	0,750	0,328	0,750	0,306	0,750	0,332	0,750	0,253	0,750	0,288
9	0,916	0,332	0,898	0,323	0,918	0,304	0,906	0,320	0,897	0,284	0,894	0,286
10	0,750	0,828	0,750	0,826	0,750	0,827	0,750	0,858	0,750	0,824	0,750	0,858



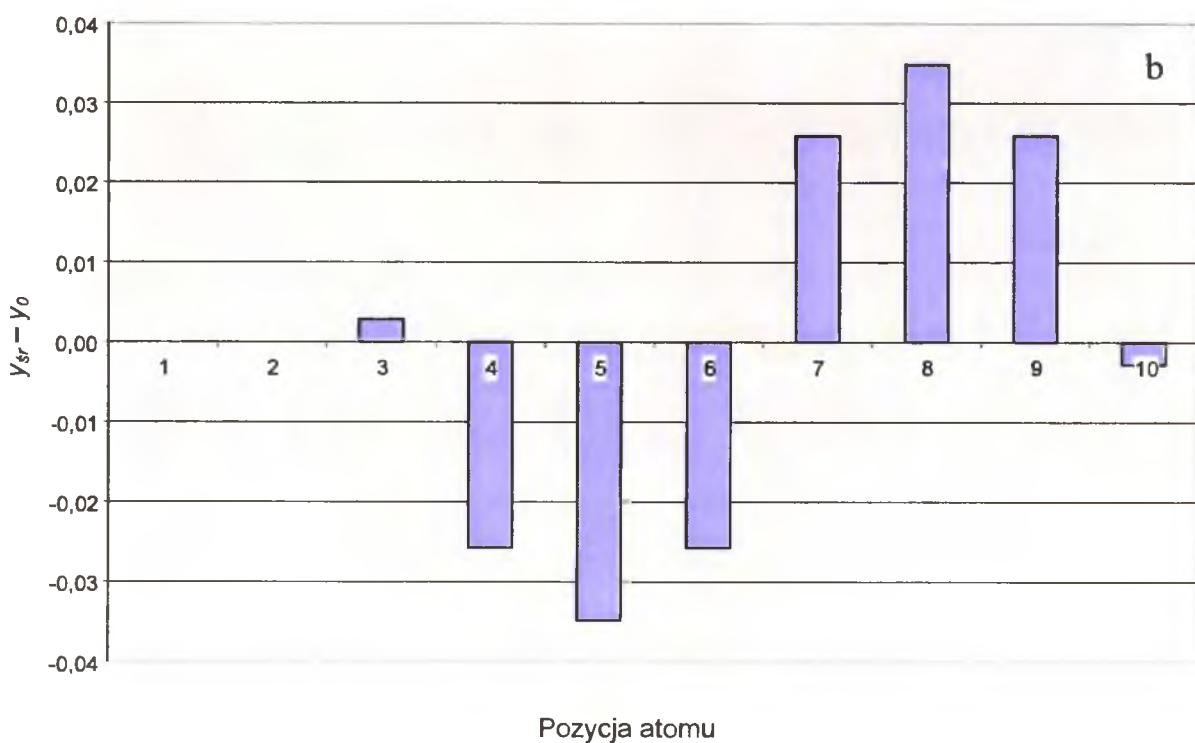
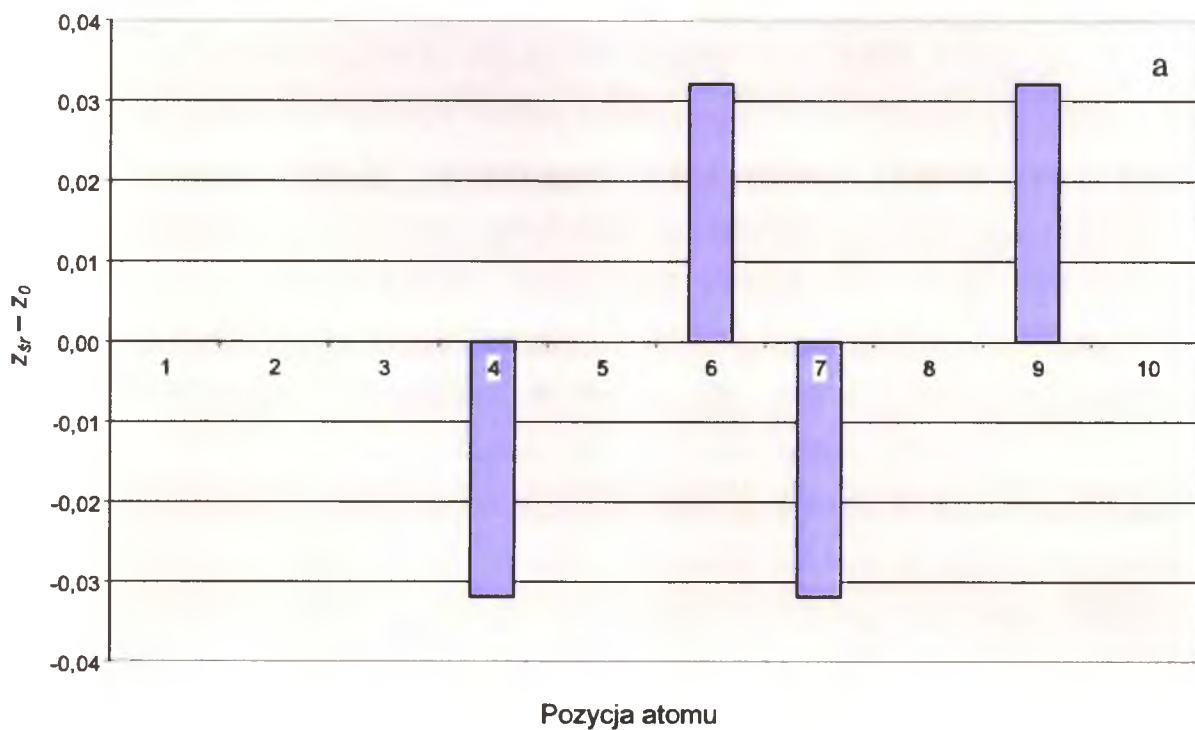
Rysunek 5.24. Różnice pomiędzy wyznaczonymi współrzędnymi  $z - z_0$  (a) i  $y - y_0$  (b) pozycji atomów w fazie Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu}, \text{Al}, \text{X})_2$  i fazie  $\text{MgZn}_2$

W ten sposób zilustrowano wielkość i charakter przesunięć atomów w komórce elementarnej w płaszczyźnie  $yz$  w zależności od rodzaju pierwiastka stopowego. Z rysunku tego wynika, że większe wartości przesunięć obserwuje się dla większej liczby atomów (pozycje 4-10) w kierunku  $y$ . Dla składowej  $y$  wartości przesunięć są bardzo zróżnicowane. Inaczej przedstawia się to dla składowej  $z$ . W tym przypadku przesunięcia pozycji atomów związanych ze zmianą składu chemicznego fazy, obserwowane jest tylko dla pozycji 4, 6, 7 i 9. Różnice pomiędzy tymi przesunięciami nie są jednak tak duże jak w przypadku składowej  $y$ . Z rys. 5.24 wynika również fakt, że wprowadzane pierwiastki stopowe wywierają określony wpływ na położenia atomów w komórce elementarnej. Szczególnie widoczne to jest dla atomów o większych promieniach atomowych. W tym przypadku nie ma prostego przełożenia, że im promień atomowy pierwiastka jest większy to wartość przesunięcia jest również większa. Współrzędna  $z$  ulega największej zmianie pod wpływem obecności cyrkonu, a dopiero potem tytanu, natomiast w przypadku współrzędnej  $y$  działanie tych pierwiastków jest odwrotne. Największe zmiany współrzędnej  $y$  powoduje obecność tytanu.

Tabela 5.4. Średnie współrzędne pozycji atomów  $y_{\bar{s}r}$  i  $z_{\bar{s}r}$  w fazie Laves’a typu  $Nb(Cu,Al,X)_2$  wyznaczone za pomocą programu CRISP i  $y_o$  i  $z_o$  w fazie  $MgZn_2$

Pozycja atomu	MgZn <sub>2</sub>		Nb(Cu,Al,X) <sub>2</sub>		Pierwiastek
	$z_o$	$y_o$	$z_{\bar{s}r}$	$y_{\bar{s}r}$	
1	0,000	0,000	0,000	0,000	Al,Cu
2	0,500	0,000	0,500	0,000	Al,Cu
3	0,250	0,170	0,250	0,167	Al
4	0,063	0,667	0,095	0,692	Nb
5	0,250	0,660	0,250	0,695	Cu
6	0,437	0,667	0,405	0,692	Nb
7	0,563	0,333	0,595	0,307	Nb
8	0,750	0,340	0,750	0,305	Al
9	0,937	0,333	0,905	0,307	Nb
10	0,750	0,830	0,750	0,833	Cu





Rysunek 5.25. Różnice pomiędzy współrzędnymi  $z_{sr} - z_o$  (a) i  $y_{sr} - y_o$  (b) pozycji atomów w fazie Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu}, \text{Al}, \text{X})_2$  i współrzędnymi w fazie  $\text{MgZn}_2$

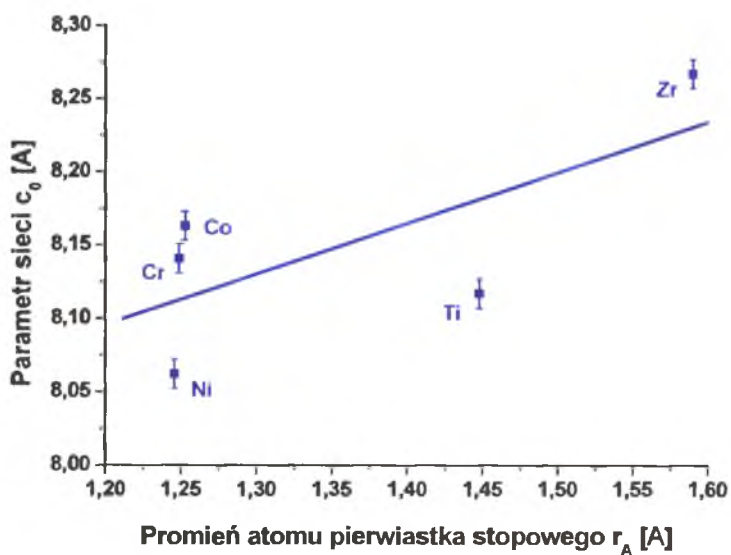
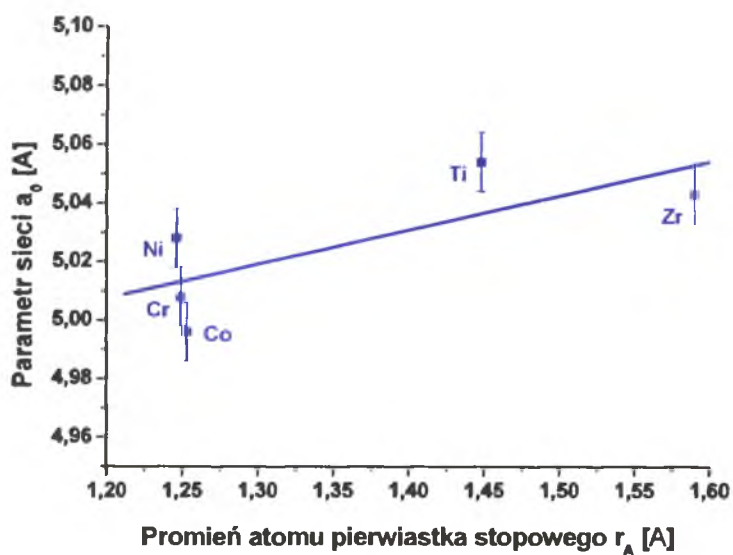
Dla określenia ogólnych tendencji przemieszczania się atomów w komórce elementarnej fazy Laves’a typu  $Nb(Cu,Al,X)_2$  pod wpływem zmian w jej składzie chemicznym obliczono średnie wartości pozycji atomów ze wszystkich stopów (tab. 5.4). Otrzymane wartości położeń atomów w badanej fazie  $Nb(Cu,Al,X)_2$  porównano z pozycjami atomów otrzymanych metodą rentgenowską dla fazy  $MgZn_2$  (rys. 5.25).

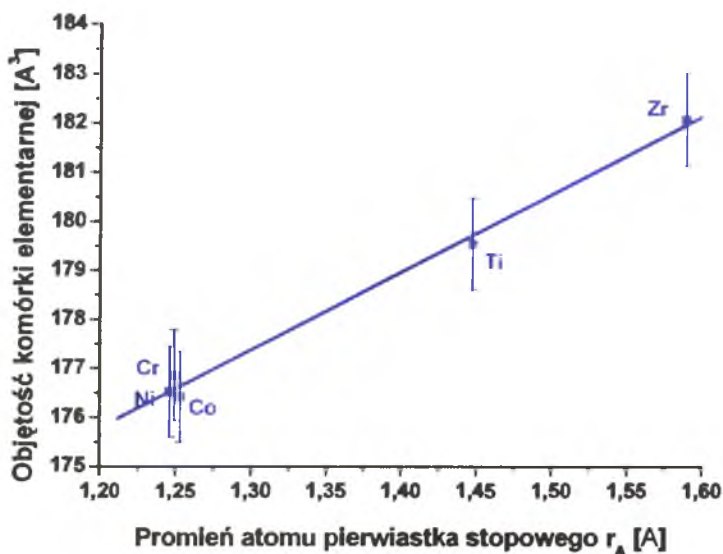
Opisana metoda krystalografii elektronowej oparta na analizie wysokorozdzielczych obrazów elektronowych pozwala również na wyznaczenie parametrów sieciowych komórki elementarnej badanej fazy Laves’a  $Nb(Cu,Al,X)_2$ . Uzyskane wyniki zmian wartości parametrów sieciowych dla tej fazy, w zależności od jej składu chemicznego zamieszczono w tab. 5.5. W oparciu o wyznaczone parametry sieciowe obliczono również objętość komórki elementarnej. Dodatkowo w tab. 5.5 zamieszczono wartości promieni atomowych czwartego pierwiastka stopowego. Z analizy tych danych wynika zależność zmian parametrów sieciowych i objętości komórki elementarnej od wartości promienia atomowego pierwiastka stopowego. Wielkość i charakter tych zmian graficznie przedstawiono na rys. 5.26. Jak wynika z tych zależności, zarówno wartości parametrów sieciowych jak i objętości komórki elementarnej wzrastają wraz ze wzrostem wartości promienia atomowego pierwiastka stopowego.

Tabela 5.5. Parametry sieciowe  $a_o$  i  $c_o$  oraz objętość komórki elementarnej dla faz Laves’a typu  $Nb(Cu,Al,X)_2$

Faza	$a_o$ [Å]	$c_o$ [Å]	$v$ [Å <sup>3</sup> ]	Promień atomu czwartego pierwiastka [Å]
Nb-Cu-Al	5,034	8,220	180,397	-
Nb-Cu-Al-Ni	5,028	8,062	176,524	1,246
Nb-Cu-Al-Cr	5,008	8,141	176,856	1,249
Nb-Cu-Al-Co	4,996	8,163	176,420	1,253
Nb-Cu-Al-Ti	5,054	8,117	179,534	1,448
Nb-Cu-Al-Zr	5,043	8,267	182,071	1,590







Rysunek 5.26. Wykresy przedstawiające zmianę parametrów sieciowych oraz objętości komórki elementarnej dla fazy Laves’a Nb(Cu,Al,X)<sub>2</sub> w funkcji zmian promieni atomowych czwartego pierwiastka stopowego

Powyższą procedurę zastosowano również do wyznaczenia parametrów komórek elementarnych i objętości dla faz Laves’a obecnych w stopach z pamięcią kształtu (z pierwszej grupy badanych stopów). W tab. 5.6 zamieszczono porównanie wyników otrzymanych dla fazy Laves’a występującej w postaci wydzieleń pierwotnych w stopach Cu-Al-Nb i Cu-Al-Nb-Ni wykazujących pamięć kształtu oraz w stopach syntezowanych Nb-Cu-Al i Nb-Cu-Al-Ni. Z przedstawionego porównania wynika jednoznacznie, że otrzymane wyniki wykazują bardzo dobrą zgodność, a występujące niewielkie różnice mieszczą się w granicach błędu wyznaczenia tych parametrów.

Tabela 5.6. Parametry sieciowe  $a_o$  i  $c_o$  wyznaczone dla fazy Laves’a Nb(Cu,Al)<sub>2</sub> oraz Nb(Cu,Al,Ni)<sub>2</sub> występującej w postaci pierwotnych wydzieleń w stopach z pamięcią kształtu oraz w stopach syntezowanych

Faza Laves’a	Faza Laves’a w postaci wydzieleń w stopach z pamięcią kształtu		Faza Laves’a syntezowana z czystych składników	
	$a_o$ [Å]	$c_o$ [Å]	$a_o$ [Å]	$c_o$ [Å]
Nb(Cu,Al) <sub>2</sub>	5,031	8,210	5,034	8,220
Nb(Cu,Al,Ni) <sub>2</sub>	5,027	8,063	5,028	8,062

## 6 Dyskusja wyników

Głównym celem pracy było określenie zmian struktury fazy Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  ( $\text{X} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Zr}$ ) występującej w postaci drobnych wydzielen pierwotnych w stopach miedzi typu  $\text{Cu-Al-Nb-X}$  wykazujących pamięć kształtu. Ze względu na rozmiary analizowanych wydzielen realizacji tego celu można było dokonać jedynie przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem metody krystalografii elektronowej. Ze względu na określone wymagania aparaturowe oraz oprogramowanie metoda ta nie jest szeroko stosowana. Zastosowanie metody krystalografii elektronowej do badania zmian struktury fazy Laves'a pod wpływem zmian w jej składzie chemicznym, bez sprawdzenia jej poprawności byłoby obarczone dużym ryzykiem. Dlatego, równolegle prowadzono badania przy pomocy rentgenowskiej analizy strukturalnej. W tym przypadku do określenia parametrów sieciowych komórki elementarnej badanej fazy wykorzystano metodę LeBail'a. Zastosowanie metody rentgenowskiej analizy strukturalnej wymagało jednak przygotowania materiału badań zawierającego w swej strukturze znaczne ilości fazy Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$ . Składy chemiczne tych materiałów ustalono w oparciu o wyniki analiz chemicznych, wykonanych na cienkich foliach przy pomocy spektrometru EDS, cząstek fazy  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  w stopach  $\text{Cu-Al-Nb-X}$  wykazujących pamięć kształtu (tab. 4.2) [114].

Badania metalograficzne wykazały, że w wyniku syntezy faz Laves'a wykonanych w oparciu o skład chemiczny podane w tab. 4.2 otrzymano materiały wielofazowe (rys. 5.3). Zgodnie z oczekiwaniami główną fazą identyfikowaną w tych syntezowanych fazach jest faza Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  o strukturze heksagonalnej C-14. Oprócz fazy Laves'a, w zależności od rodzaju syntezowanego materiału, identyfikowano również obecność do kilkunastu procent takich faz jak: faza  $\gamma$   $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ,  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})$ ,  $\text{Nb}_3(\text{Al})$ ,  $\text{Al}_4\text{Cr}_9$ ,  $\text{CuAl}$ , oraz  $\text{TiAl}$  (rys. 5.5). Objętościowo, największą ilość drugiej fazy identyfikowano w syntezowanej fazie trójskładnikowej, a najmniejszą w syntezowanej fazie zawierającej tytan i cyrkon. Obecność cyrkonu w  $\text{Nb-Cu-Al-Zr}$  powoduje również największe rozdrobnienie ziaren fazy Laves'a.

Badania przeprowadzone przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego, wyposażonego w spektrometr dyspersji energii pozwoliły na wyznaczenie składów chemicznych poszczególnych faz. Szczególnie interesujące są wyniki analizy składu chemicznego fazy Laves'a występującej w poszczególnych fazach  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  (tab. 5.1).

Wyniki te wskazują tendencje, jakie występują w zmianie składu chemicznego tej fazy pod wpływem czwartego pierwiastka stopowego. Wynika z nich, że w fazach Laves'a zawierających nikiel, kobalt i chrom otrzymana faza Laves'a zawiera ok. 35%at. niobu, ok. 47%at. aluminium i odpowiednio ok. 6%at. niklu, kobaltu lub chromu. Z porównania tych składów ze składem chemicznym fazy trójskładnikowej  $Nb(Cu,Al)_2$  wynika, że atomy Ni, Co i Cr zastępują głównie atomy miedzi, a więc pierwiastka o zbliżonej wielkości promienia atomowego. Z kolei w stopach zawierających tytan i cyrkon zawartość niobu w fazie Laves'a zmniejsza się do ok. 31%at., a ilość Ti i Zr wynosi ok. 4%at. W tym przypadku czwarty pierwiastek stopowy zajmuje w sieci krystalicznej pozycje niobu oraz w niewielkim stopniu aluminium, chociaż promienie atomowe niobu i aluminium mają podobną wartość. Pomimo zdecydowanie większego promienia atomowego cyrkonu ilość tytanu i cyrkonu w badanej fazie Laves'a jest porównywalna.

W oparciu o wyznaczone składy chemiczne przeprowadzono analizę stosunków promieni atomowych  $r_A/r_B$  oraz stosunków stężeń elektronowych  $e/a$  dla badanej fazy Laves'a. Uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 6.1. W zestawieniu tym szczególną uwagę zwraca wartość otrzymanych stosunków promieni atomów  $r_A/r_B$ . Otrzymane wyniki z przedziału od 1,028 do 1,041 są mniejsze aniżeli podawane w literaturze [79-82]. W źródłach tych autorzy podają, że wartości rzeczywistych stosunków promieni atomów tworzących fazy Laves'a są w zakresie od 1,05 do 1,70. Otrzymane wyniki zdają się jednak potwierdzać, że fazy Laves'a typu C14 mogą istnieć nawet pomimo rzeczywistych stosunków promieni atomów mniejszych niż 1,05. Otrzymane na podstawie wyników analizy składów chemicznych badanych faz Laves'a, wartości stężeń elektronowych  $e/a$  z przedziału od 3,17 do 3,92 również nie wykazują pełnej zgodności z wynikami zamieszczonymi w publikacjach innych autorów [51,85]. Z danych zawartych w tych publikacjach wynika, że do stężenia elektronowego wynoszącego ok. 5,76 powinna istnieć w przypadku faz Laves'a metali przejściowych faza typu C15. Jednak zgodność taka nie jest rzeczą oczywistą tym bardziej, że inna faza jak np.  $TiCo_2$ , dla której stężenie elektronowe  $e/a$  wynosi 7,33 według danych zawartych w literaturze, powinna posiadać strukturę typu C14 (w przedziale od 5,88 do 7,53) a posiada strukturę typu C15 (rys. 2.5). Z przedstawionej analizy stosunków  $r_A/r_B$  i  $e/a$  można wywnioskować, że w dalszym ciągu są problemy z jednoznacznym przyporządkowaniem struktury fazy Laves'a na podstawie opisanych we wstępie warunków tworzenia tych faz, szczególnie gdy rozpatrywane są fazy o tak złożonym składzie chemicznym.

Tabela 6.1. Zestawienie obliczonych – stosunków promieni atomów  $r_A/r_B$  oraz stężeń elektronowych  $e/a$

Stop	$r_A/r_B$	$e/a$
Nb-Cu-Al	1,029	3,34
Nb-Cu-Al-Ni	1,031	3,92
Nb-Cu-Al-Cr	1,034	3,63
Nb-Cu-Al-Co	1,032	3,90
Nb-Cu-Al-Ti	1,028	3,17
Nb-Cu-Al-Zr	1,041	3,34

Badania przeprowadzone przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazały w strukturze badanej fazy Laves’a obecność nielicznych błędów ułożenia, mikrobliźniaków oraz pojedynczych dyslokacji. Ilość oraz rozkład tych defektów w poszczególnych ziarnach fazy Laves’a zależy od rodzaju fazy oraz wielkości ziaren. W fazie zawierającej, jako podstawowy składnik struktury, fazę Laves’a typu  $Nb(Cu,Al)_2$  obserwowano występowanie dużej gęstości błędów ułożenia. Natomiast, w fazach typu  $Cu-Al-Nb-X$  defekty te występowały sporadycznie (rys. 5.11-13). Zdecydowanie większe ilości, szczególnie błędów ułożenia, obserwowano w przypadku faz Laves’a w postaci wydzieleni pierwotnych występujących w stopach typu  $Cu-Al-Nb$  (rys. 5.2). Badania wykazały, że ilość tych defektów ulegała zmniejszeniu wraz ze wzrostem wielkości tych wydzieleni, a także wprowadzaniem kolejnych pierwiastków stopowych [114].

Dalsze badania dotyczyły zmian w strukturze fazy Laves’a typu  $Nb(Cu,Al)_2$  pod wpływem wprowadzanego czwartego pierwiastka X [121-123]. W badaniach tych zastosowano metodę krystalografii elektronowej z wykorzystaniem programu CRISP. Metoda krystalografii elektronowej opiera się między innymi na analizie obrazów wysokorozdzielczych. W tym przypadku analizie poddawano obrazy wysokorozdzielcze uzyskane dla kierunku osi pasa [100] przy różnych wartościach defokusacji.

Z wyników badań otrzymanych dla faz syntezowanych wynika, że zmianie składu chemicznego fazy Laves’a, związanej z wprowadzeniem czwartego pierwiastka tj. Ni, Co, Cr, Ti i Zr towarzyszy zmiana położenia atomów w komórce elementarnej oraz jej parametrów sieciowych. Zgodnie z przewidywaniami parametry sieciowe zwiększają się wraz ze wzrostem promienia atomowego wprowadzonego pierwiastka (rys. 5.26).

Szczególnie dobrze widoczny jest liniowy charakter zmian objętości komórki elementarnej badanych faz.

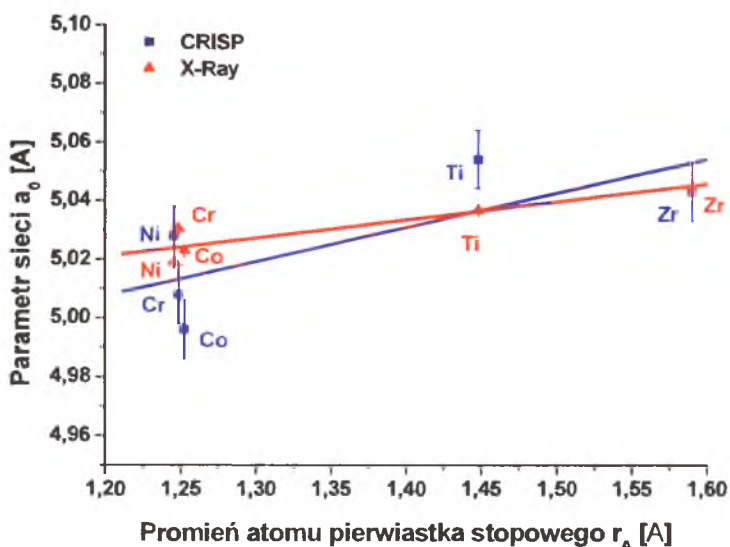
Dla uwiarygodnienia wyników otrzymanych metodą krystalografii elektronowej zastosowano drugą metodę badawczą, a mianowicie metodę rentgenowskiej analizy strukturalnej (rys. 5.7). Wyniki uzyskane tą metodą potwierdzają charakter zmian stałych sieciowych i objętości komórki elementarnej fazy Laves'a  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  pod wpływem czwartego pierwiastka. Dla pokazania dużej zgodności otrzymanych, tymi dwoma metodami, wyników na rys. 6.1 zamieszczono wyniki przedstawione na rys. 5.7 i 5.26. Wyniki badań otrzymane tymi dwoma metodami wykazują pewne rozbieżności. Różnice te widoczne są szczególnie dla wyznaczonej stałej sieciowej  $c_0$ , co w konsekwencji przenosi się na różnice wyznaczonej objętości komórki elementarnej. Znamienny jest fakt, że różnice wartości uzyskane tymi dwoma metodami maleją wraz ze wzrostem wartości promienia atomowego wprowadzanego pierwiastka. Powstałe różnice mogą wynikać z dwóch powodów:

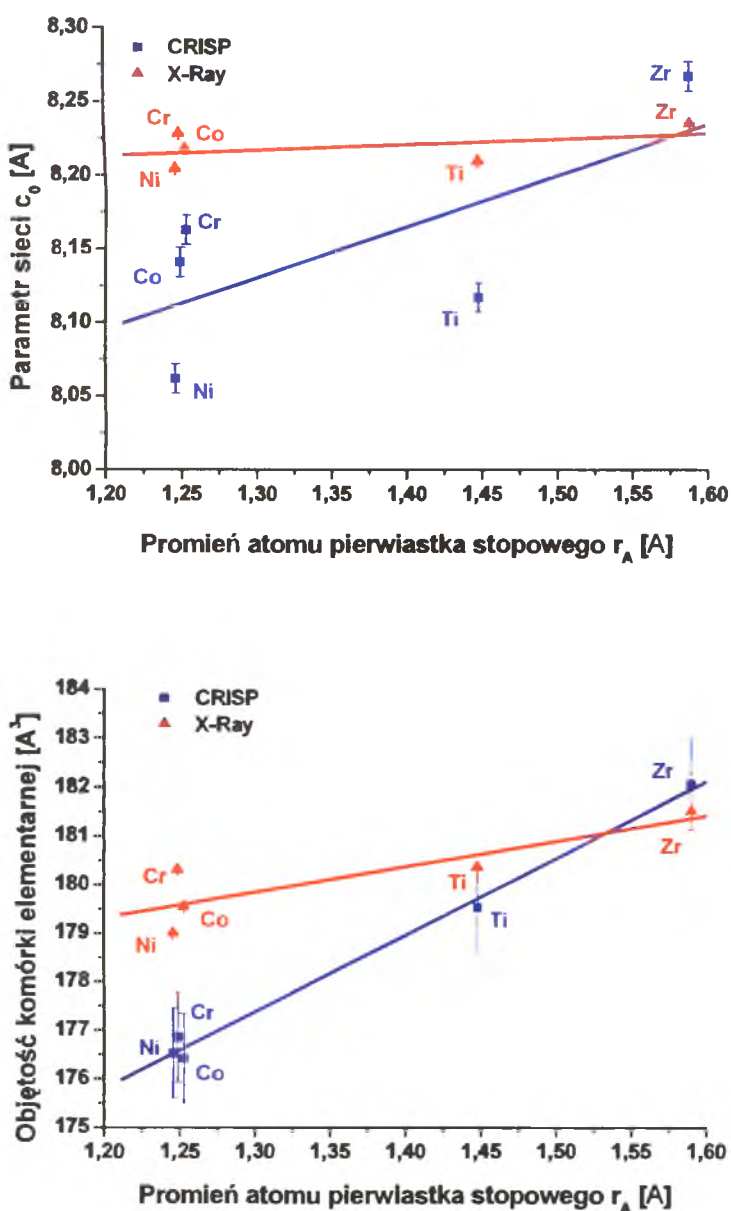
1. wyniki uzyskane metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej dają wartości uśrednione ze stosunkowo dużego obszaru, w tym obejmują również zmiany wyznaczonych parametrów komórki elementarnej wywołane zmianami spowodowanymi zdefektowaniem sieci oraz obecnością innych faz. Są to, więc wartości uśrednione. Metoda krystalografii elektronowej oparta na analizie wysokorozdzielczych obrazów mikroskopowych, ze względu na bardzo mały (rzędu kilkudziesięciu  $\text{nm}^2$ ), analizowany obszar tego zdefektowania w takim zakresie nie uwzględnia. Wyznaczone parametry są, w zasadzie, wolne od wpływu defektów liniowych czy płaszczyznowych. Uwzględniając również bardzo małą grubość analizowanych obszarów oraz ich bliskość od brzegu badanej cienkiej folii, można również przypuszczać, że miejsca te posiadają minimalną wartość naprężeń wewnętrznych, mających również wpływ na wyznaczane parametry.
2. uzyskane w tej pracy wyniki badań struktury defektowej wskazują, że ilość defektów, głównie błędów ułożenia, zależy od składu chemicznego badanej fazy Laves'a. Większą ilość błędów ułożenia obserwowano w fazie zawierającej Ni, Co czy Cr. Potwierdzono w ten sposób rezultaty badań przeprowadzonych na cząstkach fazy Laves'a występujących w postaci

pierwotnych wydzielen w stopach miedzi wykazujących zjawisko pamięci kształtu [114].

Badania przeprowadzone na drobnych wydzieleniach fazy Laves'a, występujących w stopach typu Cu-Al-Nb i Cu-Al-Nb-Ni wykazujących pamięć kształtu potwierdzają te przypuszczenia. Jak wykazano w pracy [114] ilość błędów ułożenia w tych cząstkach była stosunkowo duża i zależała od ich wielkości. Im cząstka była mniejsza tym ilość błędów ułożenia była większa. Pomimo dużego zdefektowania tych cząstek pomierzone wartości stałych sieciowych i objętości komórki elementarnej były podobne do wartości wyliczonych dla fazy Laves'a otrzymanej w wyniku syntezy czystych składników. Niewielkie różnice mieszczą się w granicach błędu użytej metody (tab. 5.6).

Po analizie przeprowadzonych badań można jednoznacznie stwierdzić, że metoda krystalografii elektronowej jest metodą wiarygodną i może być niezwykle przydatną metodą pozwalającą na wyznaczenie parametrów sieciowych badanych struktur krystalicznych. Dotyczy to przede wszystkim sytuacji, kiedy wyznaczane są parametry sieciowe bardzo małych cząstek, gdzie nie ma możliwości wyznaczenia tych parametrów na drodze analizy rentgenograficznej. Ponadto przy pomocy tej metody można dokonać również dalszej charakterystyki komórki elementarnej, a mianowicie można wyznaczyć położenie atomów. Wyniki pomiarów współrzędnych atomów leżących w płaszczyźnie (100) dla badanej fazy Laves'a, w zależności od jej składu chemicznego, zamieszczono w tab. 5.3.



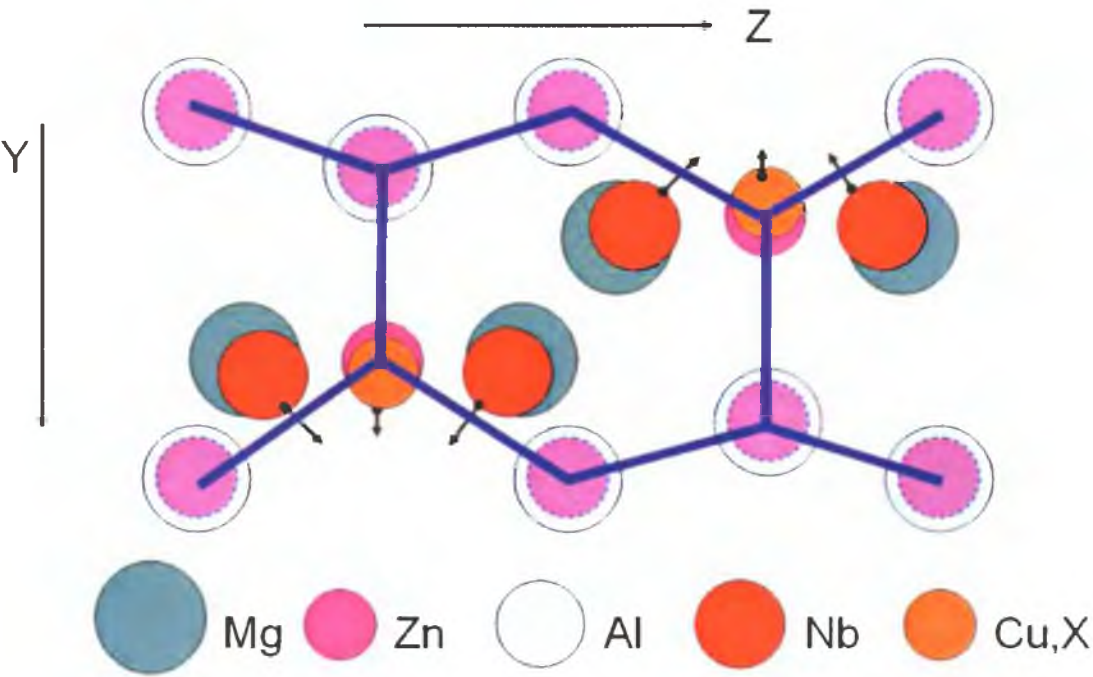


Rysunek 6.1. Porównanie zmian parametrów sieciowych oraz objętości komórki elementarnej badanych faz otrzymanych obiema metodami w funkcji zmian promieni atomowych czwartego pierwiastka w fazie Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$

Następnie obliczono średnie wartości pozycji atomów ze wszystkich stopów oraz porównano otrzymane wyniki z pozycjami atomów otrzymanych metodą rentgenowską dla fazy  $\text{MgZn}_2$  (tab. 5.4). Powstałe z tego porównania różnice przedstawiono na rys. 5.25. Z danych tych wynika, że zamiana atomów Mg i Zn w fazie  $\text{MgZn}_2$  odpowiednio przez atomy Nb oraz inne pierwiastki w fazie  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  skutkuje dużymi przesunięciami, przy czym pozycje zajmowane przez niob ulegają przesunięciu w kierunku z, natomiast pozycje zajmowane przez miedź oraz inne pierwiastki ulegają przesunięciu w kierunku y.



Schemat takich sumarycznych przesunięć atomów badanej fazy Laves’a względem położenia atomów fazy  $\text{MgZn}_2$  przedstawiono na rys. 6.2. Jest to rzut komórek elementarnych obydwu faz na płaszczyznę (100). Zgodnie z rysunkiem, atomy o mniejszych promieniach atomowych w fazie  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  mają tendencję do przemieszczania się w kierunku pozycji międzywęzłowych w komórce elementarnej.



Rysunek 6.2 Ogólny charakter przemieszczeń atomów w komórce elementarnej fazy Laves’a  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  w porównaniu do pozycji atomów w komórce elementarnej fazy  $\text{MgZn}_2$ . Widok rzutu komórki elementarnej w kierunku [100] dla  $\text{MgZn}_2$  (warstwa dolna) i fazy Laves’a  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  (warstwa górna)

Rys. 6.2 stanowi więc model pokazujący charakter przemieszczeń atomów w płaszczyźnie (100) komórki elementarnej fazy Laves’a typu  $\text{MgZn}_2$  pod wpływem zmian w jej składzie chemicznym. Model ten dobrze tłumaczy wpływ pierwiastków o dużym promieniu atomowym na zmianę parametrów sieciowych  $a_o$  i  $c_o$ . W tym przypadku atomy te w większości zajmują pozycje atomów niobu w komórce elementarnej fazy  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  (tab. 5.1). Zgodnie z wynikami zamieszczonymi w tab. 5.3, a następnie na rys. 5.24 obecność tytanu powoduje większe od cyrkonu przesunięcie pozycji atomów dotychczas zajmowanych przez niob w kierunku y, natomiast obecność cyrkonu skutkuje większym niż tytan przesunięciem tych pozycji w kierunku z. W konsekwencji prowadzi to do

większego względnie mniejszego wpływu tych pierwiastków na zmianę stałych sieciowych odpowiednio  $a_o$  i  $c_o$  (rys. 5.26 i 6.1).

Przedstawione powyżej wyniki badań uzyskane przy pomocy metody krystalografii elektronowej struktury fazy Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  dostarczyły istotnych informacji dotyczącej zmian w jej strukturze pod wpływem kolejno wprowadzanych pierwiastków. Informacje te mogą być wykorzystane do wytłumaczenia roli cząstek fazy Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al})_2$  przy uplastycznieniu i umocnieniu stopów miedzi wykazujących zjawisko pamięci kształtu. Bardzo ważnym efektem tych badań jest również uwiarygodnienie metody krystalografii elektronowej pomiarami uzyskanymi przy pomocy metody rentgenowskiej analizy strukturalnej. Przy zachowaniu opisanych w pracy procedur, metodę krystalografii elektronowej można używać do charakteryzowania struktury krystalicznej faz – m.in. do wyznaczania położenia atomów oraz parametrów sieciowych komórki elementarnej. Ponieważ metoda ta oparta jest na analizie wysokorozdzielczych obrazów mikroskopowych, może być zastosowana do nanorozmiarowych obiektów krystalicznych.

## 7 Wnioski

- Główną fazę występującą w postaci wydzielen pierwotnych w stopach Cu-Al-Nb wykazujących pamięć kształtu zidentyfikowano jako fazę Laves'a typu C14 o strukturze heksagonalnej.
- Metodą topienia w łuku elektrycznym czystych składników można wytworzyć na bazie niobu trzy- i czteroskładnikowe fazy Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  gdzie:  $\text{X} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ti}$  lub  $\text{Zr}$ .
- W syntezowanych fazach Laves'a pierwiastki o mniejszych promieniach atomowych jak Ni, Co czy Cr podstawiają w sieci krystalicznej głównie atomy miedzi natomiast pierwiastki o dużym promieniu atomowym tj. tytan i cyrkon głównie atomy niobu.
- Metodą krystalografii elektronowej potwierdzono symetrie płaskie dla syntezowanych trzy- i czteroskładnikowych faz Laves'a dla kierunków [100] i [001] odpowiednio jako  $pmg$  i  $p6m$ .
- Metoda krystalografii elektronowej, oparta na analizie wysokorozdzielczych obrazów mikroskopowych, pozwala na dokładną analizę zmian w strukturze krystalicznej faz w nanoobszarach uzupełniając w tym zakresie metody tradycyjne np. rentgenowską analizę strukturalną. Poprawność wyników otrzymanych dla faz Laves'a typu  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  metodą krystalografii elektronowej potwierdzono poprzez pomiar stałych sieciowych metodą rentgenograficzną.
- Wprowadzanie do fazy Laves'a  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  jako czwartego pierwiastka Ni, Co, Cr, Ti lub Zr powoduje zmianę parametrów sieciowych i objętości komórki elementarnej proporcjonalnie do jego promienia atomowego. Największy wpływ uwidacznia się dla stałej sieci  $c_0$ .
- Kierunek i wielkość przemieszczenia atomów w komórce elementarnej fazy Laves'a  $\text{Nb}(\text{Cu},\text{Al},\text{X})_2$  pod wpływem czwartego pierwiastka, względem położeń atomów w komórce wzorcowej fazy  $\text{MgZn}_2$ , zależy od wartości jego promienia atomowego. Atomy o mniejszych promieniach atomowych mają tendencję do przemieszczania się w kierunku pozycji międzywęzłowych w komórce elementarnej.

## 8 Literatura

1. P.Villars, L.D.Calvert, Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd ed. Materials Park, OH: ASM, 1991
2. I.Ansara, T.G.Chart, A.F.Guillermet, F.H.Hayes, U.R.Kattner, D.G.Pettifor, N. Saunders, K. Zeng, Calphad 21(1997)171
3. J.B.Friauf, J. Am. Chem. Soc., 49(1927)3107
4. J.B.Friauf, Phys. Rev., 29(1927)34
5. F.Laves, K.Löhberg, Nachr. Ges. Wiss. Gottingen. Math – Phys., K1 (1932)59
6. F.Laves, H.Witte, Metall-Wirtschaft, Wissenschaft und Technik, 14(1935)645
7. F.Laves, H.Witte, Metall-Wirtschaft, Wissenschaft und Technik, 15(1936)840
8. F.Laves, Naturwissenschaften, 27(1939)65
9. G.E.R. Schulze, Z. Elektrochem., 45(1939)849
10. G.Sauthoff, Intermetallics. Weinheim, Germany, VCH, 1995
11. J.D.Livingston, Phys. Status Solidi (a), 131(1992)415
12. D.G. Ivey, D.O.Northwood, Z. Phys. Chem., 147(1986)191
13. J.Y. Yu, Y.Q.Lei, Ch.P.Chen, J. Wu, Q.D.Wang, J. Alloys Compd., 231(1995)578
14. L.Schlapbach, A.Züttel, Nature, 414(2001)353
15. A.Züttel, F.Meli, L.J.Schlapbach, Alloys Compd., 203(1994)235
16. J.M.Joubert, D.Sun, M.Latroche, A.Percheron-Guegan, J. Alloys Compd., 253-254 (1997)564.
17. Ch.Iwakura, H.Kasuga, I.Kim, H.Inoue, M.Matsuoka, Acta Electrochim., 41(1996)2691
18. D.M.Kim, K.J. Jang, J.Y.Lee, J. Alloys Compd., 293–295(1999)583
19. Q.A.Zhang, Y.Q.Lei, X.G.Yang, K.Ren, Q.D.Wang, J. Alloys Compd., 292(1999)236
20. E.Rönnebro, D.Noreus, M.Tsukahara, T.Sakai, J. Alloys Compd., 293–295(1999)169
21. Z.Shi, S.Chumbley, F.C.Laabs, J. Alloys Compd., 312(2000)41
22. Y.L.Du, X.G.Yang, Q.A.Zhang, Y.Q.Lei, M.S.Zhang, Int. J. Hydrogen Energy, 26(2001)333
23. Y.H.Xu, C.P. Chen, X.L.Wang, Y.Q.Lei, Q.D.Wang, J. Alloys Compd., 337(2002)214

24. K.Yang, D.Chen, L.Chen, Z. Xiao Guo, J. Alloys Compd., 333(2002)184
25. B.H.Liu, Z.. Li, R.Kitani, S.Suda, J. Alloys Compd., 330–332(2002)825
26. M/Okada, T/Kuriiwa, A/Kamegawa, H.Takamura, Mater. Sci. Eng., A 329–331(2002)305
27. K.Shu, S.Zhang, Y.Lei, G.Lu, Q.Wang, J. Alloys Compd., 349(2003)237
28. J.D.Livingston, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 322(1994)395
29. R.L.Fleischer, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 133(1989)305
30. D.L.Anton, D.M.Shah, Mater. Sci. Eng., A 153(1992)410
31. G.Sauthoff, Z. Metallkde, 80(1989)337
32. L.Machon, G.Sauthoff, Intermetallics, 4(1996)469
33. D.J.Thoma, F.Chu, J.M.Wills, T.E.Mitchell, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 460(1997)689
34. D.J.Thoma, F.Chu, P.Peralta, P.G.Kotula, K.C.Chen, T.E.Mitchell., Mater. Sci. Eng., A 239-240(1997)251
35. G.Sauthoff, Intermetallics, 8(2000)1101
36. G.Sauthoff, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 9(Suppl 1)(1999)326
37. A. von Keitz, G.Sauthoff, Intermetallics, 10(2002) 497
38. B.Zeumer, G.Sauthoff, Intermetallics, 5(1997)563
39. M.Takeyama, C.T.Liu, Mater. Sci. Eng., A 132(1991)61
40. J.H.Perepezko, C.A.Nunes, S.H.Yi, D.J.Thoma, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 460(1997)3
41. T.Takasugi, K.S.Kumar, C.T.Liu, E.H.Lee, Mater. Sci. Eng., A 260(1999)108
42. K.S.Kumar, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 460(1997)677
43. K.C.Chen, S.M.Allen, J.D.Livingston, J. Mater. Res., 12(1997)1472
44. K.C.Chen, S.M.Allen, J.D.Livingston, Mater. Sci. Eng., A 242(1998)162
45. K.C.Chen, P.G.Kotula, C.M.Cady, M.E.Mauro, D.J.Thoma, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 552(1999)741
46. J.D.Livingston, Phys. Status Solidi, (a) 131(1992)415
47. C.T.Liu, P.F.Tortorelli, J.A.Horton, C.A.Carmichael, Mater. Sci. Eng., A 214(1996)23
48. C.T.Liu, J.Stringer, J.N.Mundy, L.L.Horton, P.Angelini, Intermetallics, 5(1997)579
49. M.P.Brady, J.H.Zhu, C.T.Liu, P.F.Tortorelli, L.R.Walker, C.G.Mckamey, J.L.Wright, C.A.Carmichael, D.J.Larson, M.K.Miller, W.D.Porter, Mater. High. Temp., 16(1999)189

50. M.P.Brady, J.H.Zhu, C.T.Liu, P.F.Tortorelli, L.R.Walker, *Intermetallics*, 8(2000)1111
51. C.T.Liu, J.H.Zhu, M.P.Brady, C.G.Mckamey, L.M.Pike, *Intermetallics*, 8(2000)1119
52. S.Hong, C.L.Fu, *Intermetallics*, 9(2001)799
53. W.Y.Kim, D.E.Luzzi, D.P.Pope, *Intermetallics*, 11(2003)257
54. J.Kaczyński, S.Prowans, *Podstawy teoretyczne metaloznawstwa*, Wydawnictwo Śląsk Katowice, 1972
55. Y.Kitano, M.Takata, Y.Komura, *J. Microsc.*, 142(1986)181
56. L.Machon, G.Sauthoff, *Intermetallics* 4(1996)469
57. F.Stein, M.Palm, G.Sauthoff, *Intermetallics*, 12(2004)712
58. P.Paufler, G.E.R.Schulze, *Z. Kristallogr.*, 133(1971)7
59. D.J.Thoma, J.H.Perepezko, *J. Alloys Compd.*, 224(1995)330
60. U.Dehlinger, G.E.R.Schulze, *Z. Kristallogr.*, 102(1940)377
61. R.L.Berry, G.V.Raynor, *Acta Crystallogr.*, 6(1953)178
62. F.Laves, *Theory of alloy phases*, Cleveland, OH, ASM, 1956. p. 124.
63. R.P.Elliott, W.Rostoker, *Trans. ASM*, 50(1958)617
64. A.E.Dwight, *Trans. ASM*, 53(1961)479
65. M.V.Nevitt In: P.A.Beck editor. *Electronic Structure and Alloy Chemistry of Transition Elements*, New York, Interscience, 1963. p. 101
66. K.Schubert, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Berlin: Springer; 1964
67. J.H.Wernick in: J.H.Westbrook, editor. *Intermetallic Compounds*, New York, Wiley, 1967, p. 197
68. W.B.Pearson, *Acta Crystallogr.*, B 24(1968)7
69. W.B.Pearson, *Acta Crystallogr.*, B 24(1968)1415
70. W.B.Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, New York, Wiley, Interscience, 1972
71. W.Hume-Rothery, R.E.Smallman, C.W.Haworth, *The structure of Metals and Alloys*, London, The Institute of Metals, 1969.
72. G.Leitner, G.E.R.Schulze, *Krist. Tech.*, 6(1971)449
73. A.K.Sinha, *Progr. Mater. Sci.*, 15(1972)79
74. J.Hafner in: F.R. de Boer, D.G.Pettifor, editors. *The Structures of Binary Compounds*, Amsterdam, Elsevier, 1989. p. 147
75. Y.Ohta, D.G.Pettifor, *J. Phys. Condens. Matter.*, 2(1990)8189]

76. R.Nesper, *Angew. Chem. Int. Ed Engl*, 30(1991)789
77. E.I.Gladyshevskii, O.Bodak, J.H.Westbrook, R.L.Fleischer, *Intermetallic Compounds*, vol. 1, (1995) p. 403.
78. D.J.Thoma in: K.H.J.Buschow, R.W.Cahn, M.C.Flemmings, B.Ilschner, E.J.Kramer, S.Mahajan, editors. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Amsterdam, Elsevier, 2001. p. 4205
79. J.H.Zhu, C.T.Liu, L.M.Pike, P.K.Liaw, *Intermetallics*, 10(2002)579
80. C.H.Li, J.L.Hoe, P.Wu, *J. Phys. Chem. Solids*, 64(2003)201
81. J.H.Zhu, C.T.Liu, L.M.Pike, P.K.Liaw, *Metall. Mater. Trans., A* 30(1999)1449
82. J.H.Zhu, P.K.Liaw, C.T.Liu, ORNL/TM-1999/139. *Proc 13th Annual Conference on Fossil Energy Materials*, Knoxville, TN; 1999. p. 471
83. A.R.Edwards, *Metall. Trans.*, 3(1972)1365
84. F.Laves, *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, Math –Phys.*, K1 (1932)519
85. J.H.Zhu, P.K.Liaw, C.T.Liu, *Mater. Sci. Eng., A* 240(1997)260
86. J.H.Zhu, C.T.Liu, P.K.Liaw, *Intermetallics*, 7(1999)1011
87. K.Kuo, *Acta Metall.*, 1(1953)720
88. G.V.Raynor in: B.Chalmers, editor, *Progress in Metal Physics*, vol. 1, 1949. p. 1
89. P.Villars in: J.H.Westbrook, R.L.Fleischer, editors. *Intermetallic Compounds* 1(1995) 227
90. D.R. Johnson, X.F.Chen, B.F.Oliver, R.D.Noebe, J.D.Whittenberger, *Intermetallics* 3(1995)141
91. R.Darolia, *JOM*, (3)(1991) p. 44
92. R.D Noebe, R.R.Bowman, M.V.Nathal, *Int. Mat. Rev.*, 38(1993)192
93. R.S.Polvani, Wen-Shian, P.R.Tzeng Strutt, *Met. Trans.*, 7A(1976)33
94. G.Z.Sauthoff, *Metallkde.*, 81(1990)855
95. G.Z.Sauthoff, R.Darolia, Warrendale PA (1993), p. 371
96. D.R.Johnson, X.F.Chen, B.F.Oliver, R.D. Noebe, J.D.Whittenberger, *Scripta Metall. Mater.*, 26(1992)987
97. L.Machon, G.Sauthoff, *Intermetallics*. 4(1996)469
98. C.T.Liu, J.Stringer, J.N.Mundy, L.L.Horton, P.Angelini, *Intermetallics* 5(1997)579
99. W.Kai, J.P.Chu, R.T.Huang, P.Y.Lee, *Mater. Sci. Eng., A* 239–240(1997)859
100. W.Kai, S.H.Lee, D.L.Chiang, J.P.Chu, *Mater. Sci. Eng., A* 258(1998)146
101. V.S.Rao, V.S.Raja, *Intermetallics*, 11(2003)119
102. A.Schneider, J.Zhang, *Mater. Corros.*, 54(2003)778

103. A.Schneider, J.Zhang, G.Inden, J. Corros. Sci. Eng., 6(2004) 87
104. C.G.McKamey in: N.S.Stoloff, V.K.Sikka, editors, Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds, 1996, p. 351
105. S.C.Deevi, V.K.Sikka, C.T.Liu, Progress in Mater. Science, 42(1997)177
106. D.G.Morris in: J.H.Schneibel, M.A.Crimp, editors. Processing, Properties and Applications of Iron Aluminides, Warrendale, PA, TMS, 1994, p. 118
107. M.Sen, R.Balasubramaniam, Scripta Mater., 44(2001) 619
108. R.G.Baligidad, U.Prakash, A.Radhakrishna, Scripta Mater., 36(1997)667
109. U.Prakash, G.Sauthoff, Scripta Mater., 44(2001)73
110. N.Parvathavarthini, U.Prakash, R.K.Dayal, Intermetallics, 10(2002)329
111. D.E.Alman, J.A.Hawk, J.H.Tylczak, C.P.Dogan, R.D.Wilson. Wear, 251(2001)875
112. L.Falat, A.Schneider, G.Sauthoff, G.Frommeyer, Intermetallics, 13(2005)1256
113. C.R.Hunt, A.Raman, Z. Metallkde., 59(1968)701.
114. J.Lelątko, Kształtowanie za pomocą pierwotnych struktury i właściwości stopów miedzi wykazujących pamięć kształtu, Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2003
115. J.Lelątko, H.Morawiec, J. de Phys. IV, 112 (2003) 1079
116. H.Morawiec, J.Lelątko, Yu.Koval, V. Kolomytsev, Mater. Sci. Forum, 327-328 (2000) 291
117. X.Zou, Elektron Crysallography of Organic Structures – Theory and Practice, 1995, vol. 5.
118. CRISP software, Calidris, Manhemsvägen 4, S-191 45 Sollentuna, Sweden.
119. P.Oleynikov, L.Demchenko, J.Christensen, S.Hovmoller, T.Yokosawa, M.Doblinger, B.Grushko, X.D.Zou, Philosophical Magazine, 1(2005)6
120. ELDYF software, M. Gigla, Uniwersytet Śląski, Katowice
121. M.Gigla, J.Lelątko, M.Krzewowski, H.Morawiec, Proc. XIX Conf. Appl. Cryst., World Scientific, Singapore 2004, p. 93
122. M.Gigla, J.Lelątko, M.Krzewowski, H.Morawiec, Proc. 13<sup>th</sup> European Microscopy Congress, August 22-24, Antwerp 2004, p. 577
123. M.Gigla, J.Lelątko, M.Krzewowski, H.Morawiec, Journal of Microscopy, 223(2006)253



## Załącznik

### *Podstawy krystalografii elektronowej - charakterystyka programu CRISP [117]*

Z rozważań teoretycznych dotyczących powstawania obrazów wysokorozdzielczych wynika, że na otrzymany obraz wysokorozdzielczy mają przede wszystkim wpływ fale elektronowe rozproszone pojedynczo, podwójnie i potrójnie.

$$I_m(u) = D(u) \left[ 2F'(u) \sin \chi(u) - F''(u) \cos \chi(u) - \frac{F'''(u)}{3} \sin \chi(u) + \dots \right] \quad (1.1)$$

Przy czym dla obrazów otrzymanych dla względnie cienkich kryształów, fale rozproszone pojedynczo i podwójnie są o wiele silniejsze niż rozproszone potrójnie. Zgodnie z powyższym, kontrast widoczny na obrazie jest zdominowany przez efekty związane z pojedynczym i podwójnym rozpraszaniem fal elektronowych.

$$I_m(u) = D(u) [2F'(u) \sin \chi(u) - F''(u) \cos \chi(u)] \quad (1.2)$$

Z powyższego zapisu wynika, że elektrony rozproszone pojedynczo i podwójnie są przenoszone na obraz przez soczewki obiektywu w różny sposób. Aby otrzymać obraz, który można by interpretować bezpośrednio jako projekcję struktury, trzeba by posiadać soczewki, które powodują przesunięcie fazowe  $\chi(u) = n\pi/2$  dla wszystkich  $u$ . Wtedy to  $\sin \chi(u) = \pm 1$  oraz  $\cos \chi(u) = 0$  i powodowałoby eliminację podwójnie rozproszonych elektronów. Niestety, skonstruowanie takich soczewek jest niemożliwe. Niemniej jednak możliwe jest skonstruowanie soczewek, które dla pewnych wartości defokusacji powodują przesunięcie fazowe  $\chi(u)$  bliskie  $-\pi/2$  dla szerokiego zakresu  $u$ . Taka wartość defokusacji nazywana jest defokusacją Scherzera i może być obliczona według wzoru:

$$\varepsilon(\text{Scherzer}) = -\left(\frac{4C_s \lambda}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

Dla obrazów otrzymanych przy defokusacji Scherzera elektrony rozproszone podwójnie nie przyczyniają się w znaczący sposób do kontrastu obserwowanego na obrazie i otrzymana transformata Fourier'a  $I_m(u)$  jest proporcjonalna do czynnika strukturalnego kryształu  $F(u)$ . Ostatecznie można stwierdzić, że obrazy wysokorozdzielcze otrzymane dla cienkich kryształów przy defokusacji Scherzera reprezentują bezpośrednio rozkład

potencjału w kryształach. Zatem obrazy wysokorozdzielcze mogą posłużyć do wyznaczenia struktury nieznanych kryształów.

Nowoczesna mikroskopia wysokorozdzielcza pozwala otrzymać obrazy wysokorozdzielcze o rozdzielczości podobnej do odległości między atomami (1.4-2.4Å). W praktyce obrazy wysokorozdzielcze są w mniejszym lub większym stopniu zniekształcone przez różne czynniki, które często powodują utrudnienia albo wręcz nie pozwalają na bezpośrednią interpretację obrazów. Do czynników tych należą:

- przypadkowe zakłócenia i szumy,
- zniekształcenia optyki elektronowej mikroskopu: pochylenie wiązki, defokusacja, astygmatyzm,
- pochylenie kryształu.

Wykorzystanie krystalografii elektronowej, czyli komputerowego przetwarzania otrzymanych obrazów wysokorozdzielczych, pozwala na dokonanie korekcji wielu z wymienionych zniekształceń obrazu i otrzymanie rozkładu potencjału kryształu nawet wtedy, gdy struktura nie była wcześniej znana. Komputerowe przetwarzanie obrazu wykorzystuje własności symetrii kryształu do wyznaczenia i korekcji tych zniekształceń obrazu – szumu, defokusacji, astygmatyzmu oraz pochylenia kryształu.

### *1 Symetria kryształu*

Każdy kryształ posiada specyficzną symetrię. Wyznaczanie symetrii kryształu jest podstawowym krokiem w każdej analizie struktury, ponieważ diametralnie zmniejsza liczbę zmiennych potrzebnych do opisu struktury.

W przestrzeni odwrotnej czynniki strukturalne są grupowane przez symetrię i amplitudy refleksów powiązanych symetrią są zawsze równe. W przypadku faz sytuacja jest bardziej skomplikowana. Jeśli operacja symetrii nie zawiera translacji to fazy wszystkich refleksów powiązanych symetrią są równe. W przeciwnym wypadku, kiedy operacja symetrii zawiera translacje (tak jak w przypadku osi śrubowych i płaszczyzn poślizgu) wówczas refleksy powiązane symetrią mogą mieć różne fazy. Kompletny opis jak uzyskać te relacje dla wszystkich 230 grup przestrzennych znajduje się w Międzynarodowych Tablicach Krystalograficznych.

W tablicach tych czynnik strukturalny występuje często jako liczba zespolona i może być opisany w dwóch częściach: jako amplituda  $|F(hk)|$  oraz jako faza  $\phi(hk)$ :

$$F(hk) = |F(hk)| \exp[i\phi(hk)] \quad (1.4)$$

Czynnik ten może być również przedstawiony w postaci sumy części rzeczywistej  $A(hk)$  i urojonej  $B(hk)$ :

$$F(hk) = A(hk) + B(hk) = |F(hk)| \cos[\phi(hk)] + i |F(hk)| \sin[\phi(hk)] \quad (1.5)$$

## 2 Wyznaczanie struktury i krystalograficzne przetwarzanie obrazu

### 2.1 Transformata Fourier'a i wyznaczanie sieci

Informacje o strukturze kryształu, czyli amplitudy i fazy czynników strukturalnych są zawarte w refleksach otrzymanych w wyniku transformacji Fourier'a obrazu wysokorozdzielczego. Aby wydobyć te informacje, pozycje refleksów muszą zostać wyznaczone z dużą dokładnością. Dokładne pozycje tych refleksów są wyznaczane i udokładniane przez:

- wybranie dwóch refleksów dyfrakcyjnych i nadanie im wskaźników,
- obliczenie pozycji wszystkich pozostałych refleksów dyfrakcyjnych i nadanie im wskaźników poprzez użycie wstępnie otrzymanych wektorów sieciowych z dwóch uprzednio zaznaczonych refleksów,
- udokładnienie wektorów sieciowych metodą najmniejszych kwadratów uwzględniając wszystkie refleksy dyfrakcyjne.

Po dokładnym wyznaczeniu w powyższy sposób pozycji wszystkich refleksów otrzymujemy informacje o ich amplitudach i fazach.

### 2.2 Wyznaczanie symetrii i wyznaczanie początku sieci

Symetrię można wyznaczyć na kilka sposobów. W krystalografii rentgenowskiej do wyznaczenie symetrii wykorzystuje się powiązane symetrią amplitudy połączone z systematycznymi wygaszeniami. W dyfrakcji elektronowej refleksy zabronione często występują z powodu wielokrotnego rozpraszania. Ponieważ w krystalografii elektronowej występowanie wygaszeń systematycznych nie zawsze jest pewne, same zależności amplitud nie są wystarczające do odróżnienia symetrii. Niemniej fazy obserwowane na

obrazach mikroskopowych mogą być użyte do wyznaczenia symetrii, ponieważ zależności fazowe i ich ograniczenia są różne dla różnych symetrii i pozwalają je odróżnić.

W krystalografii rentgenowskiej jakość mierzonych amplitud jest generalnie bardzo dobra i jest ona określana przy użyciu współczynnika jakości nazwanego  $R_{sym}$ :

$$R_{sym} = \frac{\sum_{hk} \left| |F_{obs}(hk)| - |F_{sym}(hk)| \right|}{\sum_{hk} |F_{sym}(hk)|} \quad (1.6)$$

gdzie:  $\sum_{hk}$  to suma wszystkich obserwowanych refleksów,

$|F_{obs}(hk)|$  to amplitudy obserwowane eksperymentalne,

$|F_{sym}(hk)|$  to amplituda, która spełnia warunki symetrii umieszczone w międzynarodowych tablicach krystalograficznych.  $|F_{sym}(hk)|$  często jest równa uśrednionej albo maksymalnej amplitudzie wszystkich refleksów powiązanych symetrią.

W krystalografii elektronowej fazy  $\Phi$  mogą być wyznaczone z obrazów wysokorozdzielczych. Wartość faz  $\Phi$  można scharakteryzować przez średni błąd fazowy  $\phi_{Res}$  refleksów powiązanych symetrią:

$$\phi_{Res} = \frac{\sum_{hk} [w(hk)\phi_{obs}(hk) - \phi_{sym}(hk)]}{\sum_{hk} w(hk)} \quad (1.7)$$

gdzie:  $w(hk)$  to czynnik ważony od refleksów  $(hk)$  - zwykle jest równy amplitudzie refleksu  $(hk)$ ,

$\phi_{obs}(hk)$  to faza wyznaczana eksperymentalnie,

$\phi_{sym}(hk)$  to faza, która spełnia warunki symetrii umieszczone w międzynarodowych tablicach krystalograficznych.

Niestety w odróżnieniu od amplitud  $A$ , fazy  $\Phi$  nie są wartościami bezwzględnymi ale związanymi z początkiem układu. Kiedy obliczana jest transformata Fourier'a początek układu krystalograficznego umieszczony jest w dowolnym miejscu komórki elementarnej. Początek układu, który jest zgodny z elementami symetrii jest lokalizowany w następujący sposób. Początek układu jest przesuwany małymi krokami po całej komórce elementarnej i po każdym kroku jest obliczana faza  $\phi_{Res}$ . Kiedy przetestowane zostaną wszystkie pozycje w komórce elementarnej, pozycja  $(x_0, y_0)$ , dla której faza  $\phi_{Res}$  ma wartość najmniejszą  $\phi_{Res}^0$ , jest uważana za początek układu krystalograficznego. Wtedy następuje ponowne

przeliczenie wszystkich faz  $\Phi$  względem poprawnego początku układu. Procedura ta została nazwana *origin refinement*.

Faza symetryczna  $\phi_{sym}(hk)$  jest wyznaczana w następujący sposób:

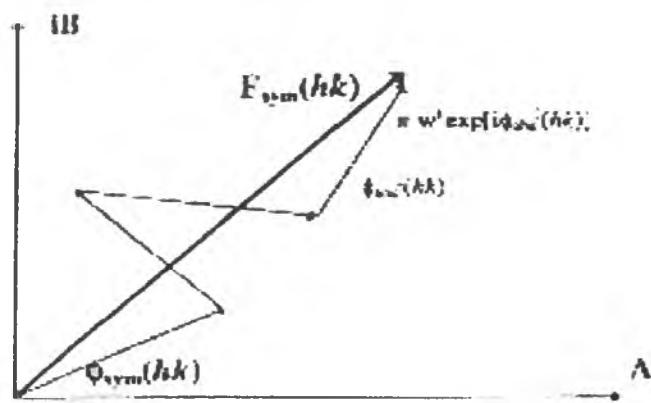
- jeśli refleksy  $(hk)$  nie są powiązane symetrią z innymi refleksami faza symetrii jest obliczana z zależności:

$$\phi_{sym}(hk) = \phi_{obs}(hk) \quad (1.8)$$

- jeśli refleksy  $(hk)$  są powiązane symetrią z innymi refleksami to fazy dla tych grup refleksów są oceniane razem. Faza symetryczna jest obliczana jako suma wektorowa wszystkich refleksów z grupy (rys. 1):

$$\phi_{sym}(hk) = \tan^{-1} \left[ \frac{\sum_j w' s' \sin(\phi'_{obs}(hk))}{\sum_j w' s' \cos(\phi'_{obs}(hk))} \right] + \begin{cases} 0^\circ & \left[ \text{if } \sum_j w' s' \cos(\phi'_{obs}(hk)) > 0 \right] \\ 180^\circ & \left[ \text{if } \sum_j w' s' \cos(\phi'_{obs}(hk)) < 0 \right] \end{cases} \quad (1.9)$$

gdzie:  $\sum_j$  to suma po wszystkich refleksach powiązanych symetrią w grupie,  
 $w'$  to czynnik ważony, którego wartość jest równa 1 albo jest równy amplitudzie  $|F'_{obs}(hk)|$  odpowiednich refleksów,  
 $s'$  jest równe -1 jeśli fazy  $\phi_{sym}(hk)$  i  $\phi'_{obs}(hk)$  różnią się o  $180^\circ$ , w przeciwnym wypadku  $s'$  jest równe 1 - dla projekcji ze środkiem symetrii,  $\phi_{sym}(hk)$  ma ostatecznie wartość  $0^\circ$  jeśli  $\phi_{sym}(hk) < 90^\circ$ , w przeciwnym wypadku jest równe  $180^\circ$ .



Rysunek 1. Wyznaczanie fazy  $\Phi$  symetrii  $\phi_{sym}(hk)$  przez sumowanie wektorów refleksów powiązanych symetrią

Ponieważ różne symetrie mają różne relacje i ograniczenia fazowe, fazy szczytkowe obliczone dla obrazu będą różne dla różnych symetrii. Zwykle symetria, dla której wartość fazy szczytkowej jest najmniejsza jest poprawnie wybraną symetrią obrazu. Jeśli więcej niż jedna symetria ma podobną wartość fazy szczytkowej to za symetrię właściwą powinno się wybrać tę o najwyższej symetrii.

### 2.3 Narzucanie symetrii i obliczanie map potencjału

Jeśli możliwe jest wyznaczenie symetrii kryształu i narzucenie jej na obraz to taki przetworzony obraz będzie bliższy prawdziwej strukturze kryształu niż oryginalny nieprzetworzony. Symetria kryształu narzucana jest przez zastąpienie czynnika strukturalnego  $F_{obs}(hk)$  otrzymanego z transformaty Fourier'a symetrycznym czynnikiem strukturalnym  $F_{sym}(hk)$ . Symetryczna mapa potencjału jest obliczana z odwrotnej transformaty Fourier'a symetrycznych amplitud i faz. Rozkład potencjału może być obliczony ze wzoru:

$$\varphi(xy) = \frac{\lambda}{\sigma S} \sum_{hk} F_{sym}(hk) \exp[-2\pi i(hx + ky)] \quad (1.10)$$

gdzie:  $\sigma$  opisuje oddziaływanie elektronów z materią,

$S$  to powierzchnia rzutu komórki elementarnej na płaszczyznę  $(xy)$ .

Jeśli nie byłoby żadnych innych zniekształceń mapa przedstawiałaby rozkład potencjału w kryształach. Maksyma na mapie odpowiadałyby projekcji atomów lub grup atomów. Niemniej jednak na każdym obrazie obecne są zniekształcenia, które zaciemniają albo zmniejszają symetrię obrazu. Zniekształcenia te powinny zostać określone i poprawione podczas przetwarzania obrazu.

### 2.4 Eliminacja zakłóceń przez uśrednianie sieciowe

Obrazy wysokorozdzielcze zwykle zawierają przypadkowe zakłócenia, które zaciemniają szczegóły obrazu. Jest to szczególnie ważne w przypadku próbek organicznych i biologicznych. Szumy te są różne w każdej komórce elementarnej, podczas gdy projekcja struktury każdej komórki elementarnej jest taka sama. Oczywistym sposobem redukcji tych zakłóceń oraz zwiększenie kontrastu obrazu jest uśrednienie dużej

liczy komórek elementarnych o tej samej orientacji. Można to osiągnąć stosując filtrowanie Fourier'a.

W tym celu wybiera się obszar obrazu wysokorozdzielczego zawierającego przeciętnie tysiąc komórek elementarnych kryształu i oblicza się transformatę Fourier'a. Na obrazie transformaty Fourier'a wszystkie periodyczne informacje o periodycznej budowie kryształu są przedstawione jako plamki dyfrakcyjne tworzące periodyczną sieć, podczas gdy przypadkowe zakłócenia rozciągają przez całą transformatę Fourier'a. Projekcję uśrednionej komórki elementarnej otrzymuje się przez odwrotną transformatę Fourier'a amplitud i faz otrzymanych z plamek dyfrakcyjnych.

Przypadkowe szumy wpływają na czynnik strukturalny w sposób losowy zarówno na amplitudy jak i fazy  $\Phi$ . Dla kryształów nieorganicznych zniekształcenia amplitud i faz  $\Phi$ , wywołane przypadkowymi szumami, są względnie małe zwłaszcza, jeśli uśrednieniu podlega duża liczba komórek elementarnych.

## 2.5 Wyznaczanie i korekcja defokusacji i astygmatyzmu

### 2.5.1 Wpływ defokusacji i astygmatyzmu na obrazy wysokorozdzielcze

Obrazy wysokorozdzielcze są bardzo wrażliwe na defokusację soczewek. Różne wartości defokusacji dają różny kontrast na obrazie. Transformata Fourier'a obrazu  $I_m(u)$  jest związana z transformatą  $\phi(u)$  potencjału kryształu. Transformatę Fourier'a obrazu otrzymanego przy pewnej defokusacji można wyrazić zależnością:

$$I_m(u) = 2 \frac{\lambda}{\Omega} D(u) \sin[\chi(u)] F(u) = K D(u) \sin[\chi(u)] F(u) \quad (1.11)$$

$$\text{gdzie: } K = \frac{2\lambda}{\Omega} \text{ jest stałe, a } T(u) = D(u) \sin[\chi(u)] \quad (1.12)$$

jest funkcją transferu kontrastu (CTF).

Całkowita funkcja wytłumienia  $D(u)$  jest wyrażona zależnością:

$$D(u) = \exp\left[-\frac{1}{2} \pi^2 \Delta^2 \lambda^2 u^4\right] \exp\left[-\pi^2 \alpha^2 u^2 (\varepsilon + C_s \lambda^2 u^2)^2\right] \quad (1.13)$$

dla takich  $u$ , które leżą wewnątrz przesłony na obrazie dyfrakcyjnym. Przesunięcie fazowe  $\chi(u)$  opisuje zależność:

$$\chi(u) = \pi \varepsilon u^2 + \frac{\pi C_s \lambda^3 u^4}{2} \quad (1.14)$$

gdzie:  $\varepsilon$  to wartość defokusacji,

$C_s$  to współczynnik aberracji sferycznej,

$\lambda$  to długość fali,

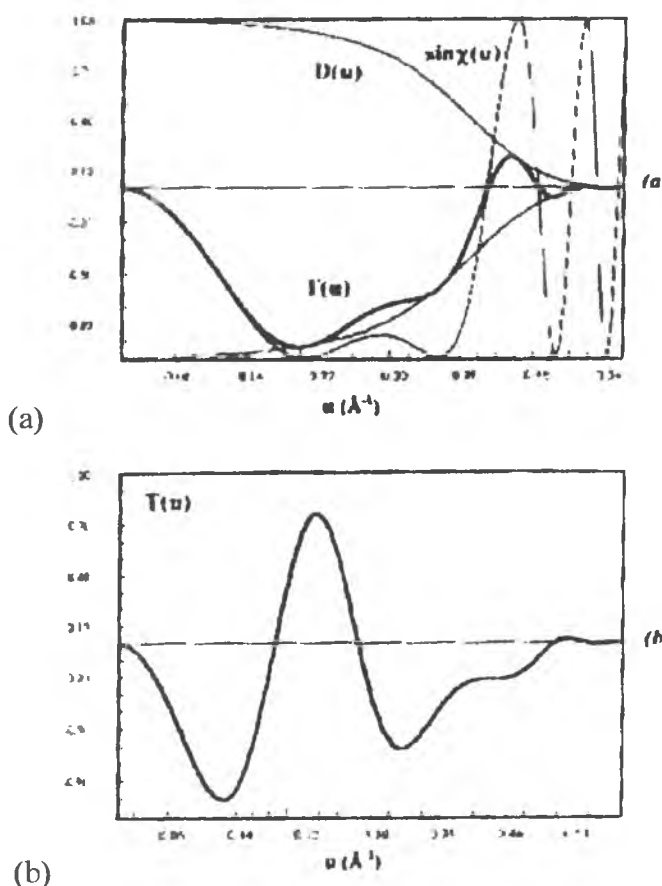
$\Delta$  to rozmycie ogniska,

$\alpha$  to zbieżność wiązki elektronów.

Równanie (1.10) można również zapisać w postaci:

$$I_m(hk) = KD(hk) \sin[\chi(hk)] F(hk) \quad (1.15)$$

Na poniższych rysunkach przedstawiono typowe funkcje transferu kontrastu dla optymalnej defokusacji (rys. 2a) oraz defokusacji nieoptymalnej (rys. 2b).



Rysunek 2. Funkcja transferu kontrastu  $T(u)$  - wartość defokusacji  $\varepsilon = -633 \text{ \AA}$  (defokusacja Scherzera). Rozwinięcie funkcji wytlumienia  $D(u)$  oraz  $\sin \chi(u)$  są pokazane liniami cienkimi

Dla pewnej defokusacji, różne składowe Fourier'a projekcji potencjału tj. różne czynniki strukturalne, są przenoszone przez soczewki na obraz wysokorozdzielczy w różny sposób, który zależy od tego, w którym przedziale rozdzielczości leży składowa Fourier'a.



Składowa Fourier'a w przedziale, gdzie  $\sin \chi(u) > 0$  są przenoszone, aby dać wzrost kontrastu proporcjonalny do potencjału. W przedziale, gdzie  $\sin \chi(u) < 0$  wszystkie składowe Fourier'a wywołują zmianę fazy o  $180^\circ$ , tzn. kontrast zostaje odwrócony. Obraz, który daje taką defokusację jest tworzony przez skomplikowane połączenie składowych fourierowskich – niektóre dają kontrast właściwy, inne odwrócony. Tak więc przy różnych wartościach defokusacji, składowe Fourier'a mogą być przenoszone na różne sposoby.

W dodatku amplitudy składowych fourierowskich są osłabiane przez funkcję transferu kontrastu  $|D(u)\sin \chi(u)|$ . Składowe Fourier'a z  $\sin \chi(u) \pm 1$  są maksymalnie przenoszone przez soczewki, podczas gdy składowe Fourier'a o wartościach  $\sin \chi(u) = 0$  nie ulegają transferowi wcale.

Podsumowując, amplitudy czynników strukturalnych zmieniają się stopniowo zarówno przez  $\sin \chi(u)$  jak i funkcję  $D(u)$ . Czynniki strukturalny (wysokorozdzielczy) dla amplitud jest osłabiany. Fazy  $\Phi$  czynnika strukturalnego zmieniają się tylko w sposób stopniowy (przez  $\sin \chi(u)$ ) i przybierają wartości  $0^\circ$  albo  $180^\circ$ .

Dla obrazów wolnych od astygmatyzmu, funkcja transferu kontrastu będzie ogólnie symetryczna, tj. wszystkie składowe fourierowskie mają te same wartości przy tej samej rozdzielczości. W przypadku obrazów z astygmatyzmem wiązka jest ogniskowana przez soczewki asymetrycznie i to może być przyczyną różnych wartości defokusacji w różnych kierunkach.

Jeśli  $T(u) = D(u)\sin \chi(u)$  to może on zostać określony oraz poprawiony – wtedy czynnik strukturalny refleksów może być uzyskany z transformaty Fourier'a pojedynczego obrazu nawet wtedy, gdy występuje astygmatyzm i/lub obraz jest otrzymany przy defokusacji dalekiej od defokusacji Scherzera.

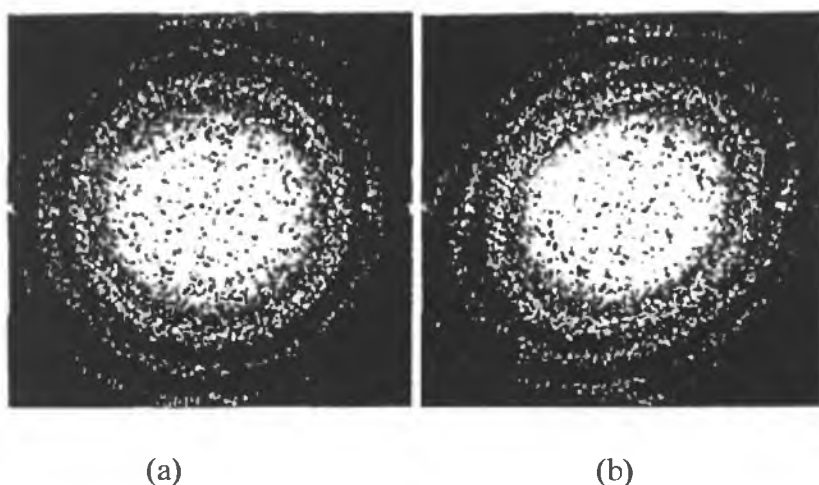
### 2.5.2 Wyznaczanie defokusacji i astygmatyzmu

Pomiędzy parametrami, które wywierają wpływ na  $T(u)$  defokusacja i astygmatyzm należą do głównych do wyznaczenia, ponieważ ulegają zmianie od obrazu do obrazu, podczas gdy inne parametry są raczej stałe ( $C_s$ ,  $\Delta$ ,  $\alpha$ ).

Do określenia defokusacji mogą być użyte różne metody. Jedną z nich jest obliczenie  $T(u)$  z serii możliwych wartości defokusacji i odpowiednia poprawa obrazu doświadczalnego. Równanie Sayre używane w krystalografii rentgenowskiej oraz

maksymalna wartość entropii mogą posłużyć jako kryterium do wyznaczenia wartości defokusacji, która najlepiej jest dopasowana do danych doświadczalnych. Innym sposobem wyznaczenia funkcji transferu kontrastu  $T(u)$  jest porównanie amplitud z obrazów wysokorozdzielczych z amplitudami pochodzącymi od dyfrakcji elektronów. Na dyfrakcję nie ma wpływu funkcja transferu kontrastu, tak więc przez ich porównanie można wyznaczyć funkcję transferu kontrastu  $T(u)$ . Metody te okazują się skuteczne w wypadku wyszukiwania potencjałów. Okazuje się jednak, że mają one jednak dwa ograniczenia. Doskonale funkcjonują dla kryształów o dużych komórkach elementarnych ( $>10\text{\AA}$ ), ponieważ do wyznaczenia funkcji transferu kontrastu potrzebna jest duża liczba plamek dyfrakcyjnych. Trudno jest używać tych metod do obrazów z astygmatyzmem, bo potrzeba wówczas określić dwa dodatkowe parametry – kierunek i wielkość astygmatyzmu.

Defokusacja i astygmatyzm można wyznaczyć z amorficznego obszaru obrazu. Na obrazie transformaty Fourier'a wykonanego z obszaru obrazu zawierającego zarówno obszar amorficzny jak i krystaliczny widoczne są ostre plamki dyfrakcyjne pochodzące od fragmentów o budowie periodycznej, a rozproszone tło pochodzi od obszaru amorficznego. CTF widoczna jest w rozproszonym tle obrazu FT. Położenia  $u$  gdzie  $\sin \chi(u) \approx \pm 1$  będą mieć największe amplitudy, a położenia  $u$  gdzie  $\sin \chi(u) = 0$  będą mieć amplitudy najmniejsze. Jeśli soczewki nie wywołują astygmatyzmu, zobaczymy ułożone na przemian jasne (odpowiadające  $\sin \chi(u) \approx \pm 1$ ) i ciemne (odpowiadające  $\sin \chi(u) = 0$ ) okręgi na obrazie FT (rys. 3a). Jeśli astygmatyzm jest obecny to zamiast okręgów zobaczymy elipsy (albo w bardziej szczególnych przypadkach hiperbole – rys. 3b).



Rysunek 3. Transformata Fourier'a (a) bez astygmatyzmu, (b) z astygmatyzmem

Z okręgów na obrazie FT (zgodnie z sugestią Krivanka) można wyznaczyć zarówno defokusację jak i współczynnik aberracji sferycznej  $C_s$ .

Pozycje  $u$ , gdzie  $\sin \chi(u) = -1, 0, 1$  mogą zostać odczytane z obrazu FT. Z wzoru (1.14) wiemy, że wartości  $u$  w tych pozycjach odpowiadają:

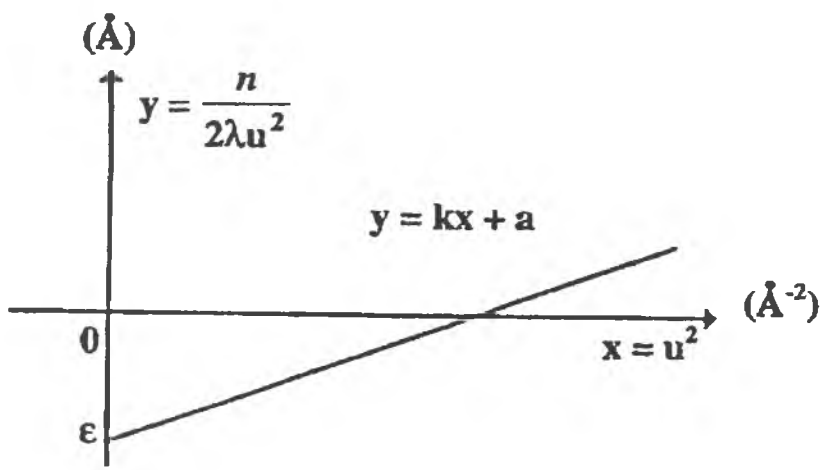
$$\chi(u) = \pi \varepsilon \lambda u^2 + \frac{\pi C_s \lambda^3 u^4}{2} = \frac{n\pi}{2} \quad (1.16)$$

gdzie  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  jest liczbą całkowitą. Wzór ten (1.16) możemy również zapisać w postaci:

$$\frac{n}{2\lambda u^2} = \frac{C_s \lambda^2}{2} u^2 + \varepsilon \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.17)$$

Dla obrazów otrzymanych przy optymalnej defokusacji, pierwsze przecięcie jest dla  $n = 0$ . Dla obrazów uzyskanych powyżej optymalnej wartości defokusacji  $n < 0$ , a poniżej  $n > 0$ . Te różne przypadki można odróżnić przez pozycję drugiego i trzeciego przecięcia (jeśli widoczne są na FT) albo przez porównanie rozmieszczenia zakłóceń tła.

Jeśli wykreślimy krzywą  $y-x$  na podstawie  $y = \frac{n}{2\lambda u^2}$  i  $x = u^2$ , otrzymamy prostą ( $y = kx + a$ ) jak na poniższym rysunku.



Rysunek 4. Wyznaczanie  $C_s$  i  $\varepsilon$

Ze wzoru (1.17) widzimy, że wartość odciętej odpowiada defokusacji:

$$a = \varepsilon \quad (1.18)$$

a nachylenie prostej  $k$  odpowiada:

$$k = \frac{C_s \lambda^2}{2} \quad (1.19)$$

Aberrację sferyczną  $C_s$  można wyznaczyć ze wzoru (1.19):

$$C_s = \frac{k}{2\lambda^2} \quad (1.20)$$

Jeśli z obrazu transformaty Fourier'a wyznaczy się więcej niż jedno  $u$ , gdzie  $\sin \chi(u) = -1, 0, 1$ , to będzie można wyznaczyć zarówno wartość defokusacji jak i aberracji sferycznej. Wzór (1.17) możemy zapisać w postaci:

$$\varepsilon = \frac{n}{2\lambda u^2} - \frac{C_s \lambda^2}{2} u^2 \quad (1.21)$$

Z równania (1.21) wynika, że jeśli znane są zarówno długość fali  $\lambda$  jak i wartość aberracji sferycznej  $C_s$  to wartość defokusacji  $\varepsilon$  można wyznaczyć z pojedynczego  $u$ .

Dla obrazów z astygmatyzmem wartości defokusacji są różne wzdłuż różnych kierunków na obrazie FT. Wtedy, na obrazie FT, maksima i minima amplitud CTF układają się zamiast w okręgi w elipsy albo hiperbole. Wartości defokusacji wzdłuż różnych kierunków można wtedy wyznaczyć w następujący sposób:

- na początku z równań (1.18) i (1.21) można wyznaczyć wartości defokusacji  $\varepsilon_u$  i  $\varepsilon_v$  wzdłuż głównych osi elipsy lub hiperboli,
- z wyznaczonych wartości defokusacji  $\varepsilon_u$  i  $\varepsilon_v$  i azymutu  $\theta_0$  obliczyć można wartość defokusacji wzdłuż każdego kierunku na obrazie FT. Wartość defokusacji wzdłuż kierunku oddalonego od osi  $x$  o  $\theta$  stopni jest równa:

$$\varepsilon(\theta) = \varepsilon_u \cos^2(\theta - \theta_0) + \varepsilon_v \sin^2(\theta - \theta_0) \quad (1.21)$$

- funkcję transferu kontrastu  $T(u)$  wzdłuż wyznaczonego kierunku można obliczyć korzystając ze wzoru (1.12). Warto wspomnieć, że dwie skrajne wartości  $\varepsilon_u$  i  $\varepsilon_v$  z równania (1.21) nie muszą mieć tego samego znaku. Jeśli jedna ma wartość poniżej defokusacji a druga powyżej, pierwsze przecięcie utworzy hiperbolę zamiast elipsy.

### 2.5.3 Korekcja defokusacji i astygmatyzmu

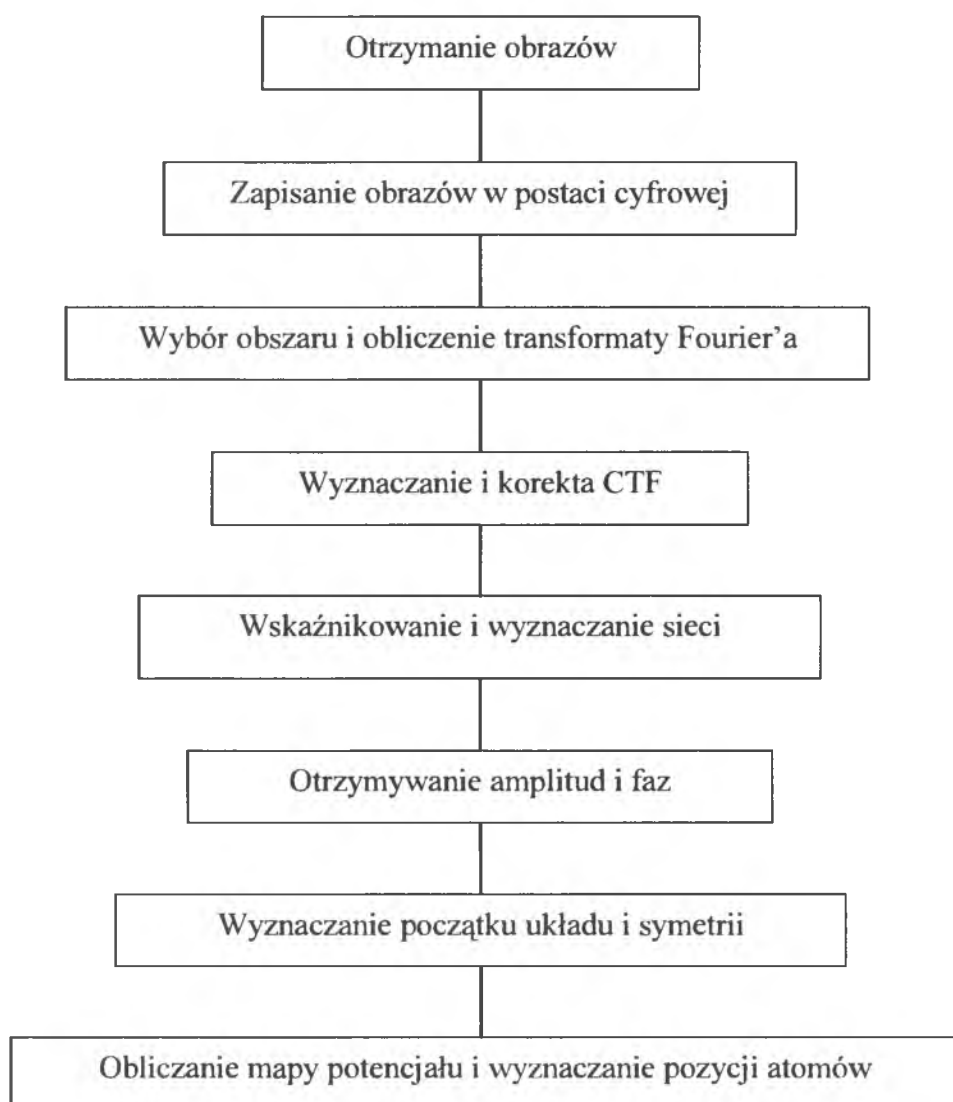
Jeśli zostanie wyznaczona funkcja transferu kontrastu  $T(u)$  czynnik strukturalny  $F(u)$  można wyznaczyć z transformaty Fourier'a obrazu korzystając z równania (1.11)

$$F(u) = K' \frac{I_{im}(u)}{T(u)} = K' \frac{I_{im}(u)}{D(u) \sin \chi(u)} \quad (1.22)$$

gdzie:  $K' = 1/K$  i jest stałe.

Składowe Fourier'a, które leżą wewnątrz obszaru  $u$ , gdzie  $\sin \chi(u) \approx 0$  są źle (lub wcale) przenoszone na obraz przez soczewki obiektywu. Jednakże te zagubione składowe Fourier'a można otrzymać z innych obrazów pochodzących od tego samego kryształu, ale przy różnych warunkach defokusacji, tak żeby przecięcia CTF były w różnych pozycjach. Ponieważ funkcja transferu kontrastu  $|T(u)| \leq 1$ , amplituda  $|I_{im}(u)|$  jest zawsze osłabiona przez CTF. Ogólnie, jeśli ta sama składowa Fourier'a  $I_{im}(u)$  jest uzyskana z kilku różnych obrazów, taka która odpowiada największemu  $|T(u)|$  (największemu  $|\sin \chi(u)|$ ) tj. najwyższej amplitudzie  $|I_{im}(u)|$  jest najpewniejsza. Zatem powinno się wybrać z obrazu składową Fourier'a  $I_{im}(u)$  o największym  $|\sin \chi(u)|$ .

Poniższy diagram (rys. 5) przedstawia procedurę wyznaczenia struktury dla kryształów nieorganicznych z obrazów wysokorozdzielczych z wykorzystaniem krystalograficznego przetwarzania obrazów (CIP):



Rysunek 5. Procedura wyznaczenia struktury dla kryształów nieorganicznych z obrazów wysokorozdzielczych z wykorzystaniem krystalograficznego przetwarzania obrazów

Imię i nazwisko autora pracy / rozprawy	<b>mgr Mirosław Krzelowski</b>
Imię i nazwisko promotora pracy / rozprawy	<b>dr hab. Józef Lełątko</b>
Wydział / Jednostka niebędąca Wydziałem	<b>Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach</b>
Kierunek studiów / dziedzina nauki	<b>inżynieria materiałowa</b>
Specjalność / dyscyplina naukowa	<b>inżynieria materiałowa</b>
Tytuł pracy	<b>Analiza struktury faz Laves'a Nb(Cu,Al,X)<sub>2</sub> (X=Ni, Co, Cr, Ti i Zr) metodą krystalografii elektronowej</b>

Niniejszym oświadczam, że zachowując moje prawa autorskie, udzielam Uniwersytetowi Śląskiemu nieodpłatnej licencji niewyłącznej do korzystania z ww. pracy bez ograniczeń czasowych, w następującym zakresie:

- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji drukowanej i elektronicznej, w taki sposób, aby każdy mógł mieć do niej dostęp w miejscu, w którym praca jest przechowywana tj.: w Archiwum Uniwersytetu Śląskiego lub w Bibliotece Uniwersytetu Śląskiego,
- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji elektronicznej w sieci Internet w domenie *us.edu.pl* oraz w innych serwisach internetowych, tworzonych z udziałem Uniwersytetu Śląskiego.

**19.03.2008**

*Data*

*M. Krzelowski*

*Podpis autora pracy*